

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 3334455 A1

⑯ Int. Cl. 3:
C07D 239/42

C07D 239/47
C07D 251/26
C07D 413/12
A01N 47/44

⑯ Innere Priorität: ⑯ ⑯ ⑯
04 03 83 DE 33076790

⑯ Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:

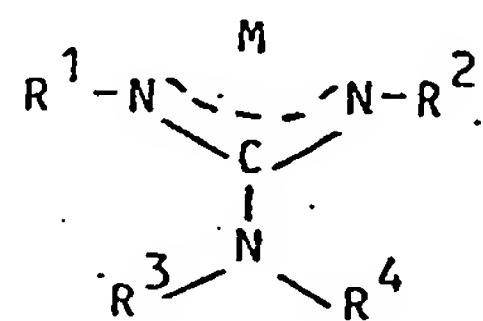
Moriya, Koichi, Hachioji, Tokyo, JP; Pfister, Theodor,
Dr., 4019 Monheim, DE; Riebel, Jochem, Dr., 5600
Wuppertal, DE; Eue, Ludwig, Dr., 5090 Leverkusen,
DE; Schmidt, Robert R., Dr.; Lürssen, Klaus, Dr., 5060
Bergisch Gladbach, DE

Bibliotheek
Bur. Ind. Eigendom

16 OKT. 1984

⑯ Guanidin-Derivate

Die Erfindung betrifft neuartige Guanidin-Derivate der allgemeinen Formel



in welcher
R¹, R², R³, R⁴ und M die in der Beschreibung angegebene
Bedeutung haben,
mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwen-
dung als Herbizide und/oder Pflanzenwachstumsregulato-
ren.

DE 3334455 A1

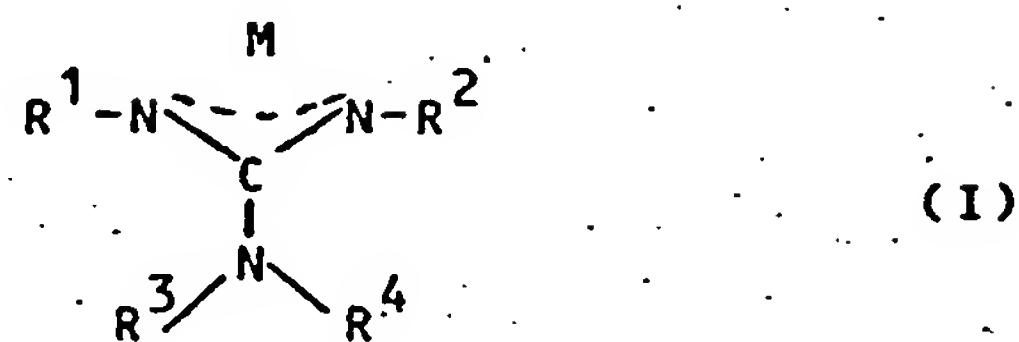
COPY

BEST AVAILABLE COPY

DE 3334455 A1

Patentansprüche :

1. Guanidin-Derivate der allgemeinen Formel (I),



in welcher

5 R¹ für Wasserstoff oder für den Rest -S(O)_m-R⁵ steht,
worin

m für die Zahlen Null, 1 oder 2 steht,

m obwohl 5 steht (100).

R⁵ für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus
der Reihe Alkyl, Aralkyl, Aryl und Heteroaryl steht,10 R² für einen durch Halogen, Amino, Cyano, Formyl und/oder
durch gegebenenfalls substituierte Reste aus der Rei-
he Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkyl-
carbonyl und Alkoxy carbonyl substituierten und/oder
gegebenenfalls annellierte sechsgliedrigen aroma-
15 tischen Heterocyclo, welcher wenigstens ein Stick-
stoffatom enthält, steht,15 R³ für Wasserstoff, für einen gegebenenfalls substitu-
ierten Rest aus der Reihe Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl,
Alkinyl und Aralkyl oder für den Rest -S(O)_n-R⁶ steht,
20 worin

n für die Zahlen Null, 1 oder 2 steht und

R⁶ für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus
der Reihe Alkyl, Aralkyl, Aryl und Heteroaryl
steht,

R⁴ für Wasserstoff oder Hydroxy steht mit der Maßgabe, daß dann wenigstens einer der Reste R¹ und/oder R³ von Wasserstoff verschieden ist;

5 in welcher weiter = für den Fall, daß R³ von Wasserstoff verschieden ist -

R⁴ für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Aralkyl und Aryl steht oder

10 R³ und R⁴ gemeinsam für Alkandiyl stehen, welches gegebenenfalls durch ein Sauerstoffatom oder durch eine Brücke N-R⁷ unterbrochen ist, wobei

R⁷ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl oder Aryl steht;

in welcher weiter

15 R⁴ für den Rest -X-R⁸ steht, worin

X für Sauerstoff, Schwefel, -SO- oder -SO₂ steht und

R⁸ für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe C₁-C₆-Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Phenylalkyl und Aryl steht,

20 in welcher weiter

R⁴ für den Rest -N⁹
R¹⁰ steht, worin

R⁹ für Wasserstoff oder für gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht und

25 R¹⁰ für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkyl- oder Alkoxy carbonyl und Alkyl- oder Arylsulfonyl steht oder

R⁹ und R¹⁰ gemeinsam für Alkandiyl, welches gegebenenfalls durch ein Sauerstoffatom unterbrochen ist,

30 stehen;

in welcher weiter

4 R^4 für den Rest $-\text{N}=\text{C}(\text{R}^{11})\text{R}^{12}$ steht, worin

R^{11} für Wasserstoff oder für gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht und

5 R^{12} für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Aralkyl und Aryl steht oder

11 R^{11} und R^{12} gemeinsam für Alkandiyl stehen, in welcher weiter.

10 R^4 für Trialkylsilyl oder für den Rest $-\text{P}(\text{Y})^q\text{R}^{13}\text{R}^{14}$ steht, worin

q für die Zahlen Null oder 1 steht,

Y für Sauerstoff oder Schwefel steht und

15 R^{13} und R^{14} gleich oder verschieden sind und einzeln für gegebenenfalls substituierte Reste aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Aralkyl, Alkinyl, Aryl, Alkoxy, Alkenoxy, Alkinoxy, Aralkoxy, Aryloxy, Alkylthio, Alkenylthio, Aralkylthio, Alkinylthio, Arylthio, Amino, Alkylamino und Dialkylamino stehen oder

20 R^{13} und R^{14} gemeinsam für Alkandioxy, Oxyalkylenamino oder Alkandiamino stehen; in welcher weiter

4 R^4 für einen gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Rest steht,

25 in welcher ferner

M für Wasserstoff, ein Metalläquivalent, einen gegebenenfalls durch Alkyl, Alkenyl, Alkinyl und/oder Aralkyl substituierten Ammoniumrest - oder für den

Fall, daß M an das gleiche Stickstoffatom wie R^2 gebunden ist - auch für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht, sowie

5 1 : 1 - Addukte von Verbindungen der Formel (I),

worin

M für Wasserstoff steht und

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit starken Säuren.

10 2. Verfahren zur Herstellung von Guanidin-Derivaten der Formel (I).

(a) für den Fall, daß R^1 für Wasserstoff steht, R^3 für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, 15 Alkinyl und Aralkyl steht, M für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht und die Reste R^2 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

20 dadurch gekennzeichnet, daß man Cyanoverbindungen der Formel (II)



in welcher

25 M^1 für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht und

R^2 die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Aminoverbindungen der Formel (III)



in welcher

5 R^3 für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht und

R^4 die oben angegebene Bedeutung hat,

bzw. mit Hydrochloriden von Aminoverbindungen der Formel 10 (III),

gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umgesetzt und gegebenenfalls die Umsetzungsprodukte mit Säurezeptorien behandelt; oder daß man

15 (b) für den Fall, daß R^1 für den Rest $-S(O)_m-R^5$ steht, worin

20 m und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben, und M für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht, wobei ferner die Reste R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben, oder für den Fall, daß R^3 für den Rest $-S(O)_n-R^6$ steht, worin

25 n und R^6 die oben angegebenen Bedeutungen haben, und M für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht, wobei ferner die Reste R^1 , R^2 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

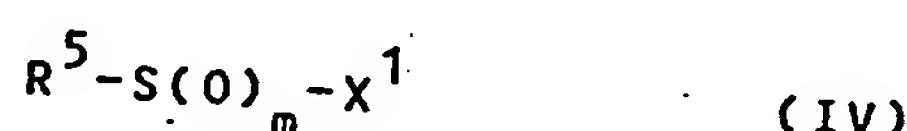
3334455

6.

129

die nach dem oben unter (a) beschriebenen Herstellungsverfahren erhältlichen Guanidin-Derivate der Formel (I), in welcher R^1 für Wasserstoff steht, R^3 für Wasserstoff steht oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht, M für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht und die Reste R^2 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10 mit Halogen-Schwefel-Verbindungen der Formel (IV)



in welcher

x^1 für Fluor, Chlor oder Brom steht und m und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15 und/oder mit Halogen-Schwefel-Verbindungen der Formel (V)



in welcher

x^2 für Fluor, Chlor oder Brom steht und

n und R^6 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

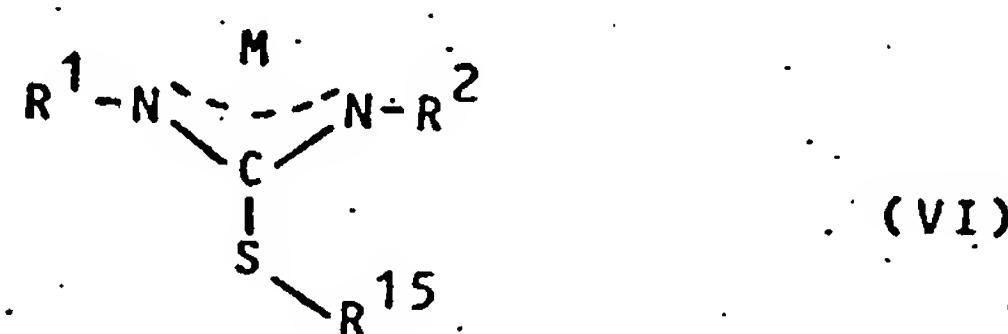
20 gegebenenfalls in Gegenwart von Säureakzeptoren und gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umsetzt; oder daß man

COPY

Le A 22 435

5. (c) für den Fall, daß R^3 für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht und M sowie die Reste R^1 , R^2 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

Isothioharnstoffe der Formel (VI),



in welcher

10 R^{15} für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aralkyl steht und

M und die Reste R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Aminoverbindungen der Formel (III)



15 in welcher

R^3 für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht und

R^4 die oben angegebene Bedeutung hat,

20 bzw. mit Hydrochloriden von Aminoverbindungen der Formel (III),

gegebenenfalls in Gegenwart von Säureakzeptoren und gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umsetzt und gegebenenfalls die Umsetzungsprodukte mit Säuren behandelt; oder daß man

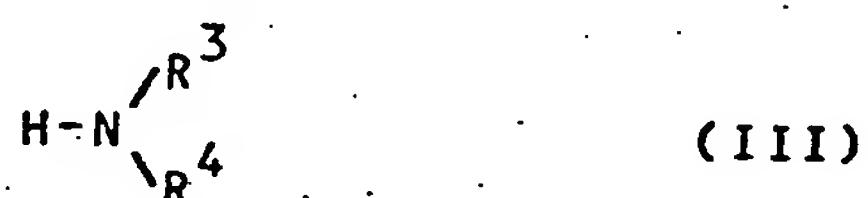
5 (d) für den Fall, daß R^3 für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht und M und die Reste R^1 , R^2 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10 Guanidin-Derivate der Formel (I),
in welcher

R^3 für den Rest $-S(O)_n-R^6$ steht, worin n und R^6 die oben angegebenen Bedeutungen haben sowie

M und die Reste R^1 , R^2 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15 mit Aminoverbindungen der Formel (III)



in welcher

20 R^3 für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht und

R^4 die oben angegebene Bedeutung hat,

bzw. mit Hydrochloriden von Aminoverbindungen der Formel (III), gegebenenfalls in Gegenwart von Säureakzeptoren und gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umsetzt; oder daß man

5 (e) für den Fall, daß M für ein Metalläquivalent oder für einen gegebenenfalls durch Alkyl, Alkenyl, Alkinyl und/oder Aralkyl substituierten Ammoniumrest steht und die Reste R¹, R², R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10 Guanidin-Derivate der Formel (I), in welcher M für Wasserstoff steht und die Reste R¹, R², R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben;

mit Metall-hydroxiden, -hydriden oder -alkanolaten oder mit metallorganischen Verbindungen bzw. mit Ammoniak

15 oder entsprechenden Aminen gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umsetzt; oder daß man

(f) für den Fall, daß 1 : 1 - Addukte von Guanidin-Derivaten der Formel (I) mit starken Säuren herzustellen sind,

20 Guanidin-Derivate der Formel (I), in welcher M und die Reste R¹, R², R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit starken Säuren gegebenenfalls unter Verwendung von inerten Verdünnungsmitteln umsetzt.

3. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Guanidin-Derivat der Formel (I) gemäß Anspruch 1.
4. Verwendung von Guanidin-Derivaten der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Unkraut.
5. Pflanzenwuchsregulierende Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Guanidin-Derivat der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1.
6. Verwendung von Guanidin-Derivaten der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, als Pflanzenwuchsregulatoren.
7. Verfahren zur Herstellung von herbiziden bzw. pflanzenwuchsregulierenden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Guanidin-Derivate der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk

16.09.82

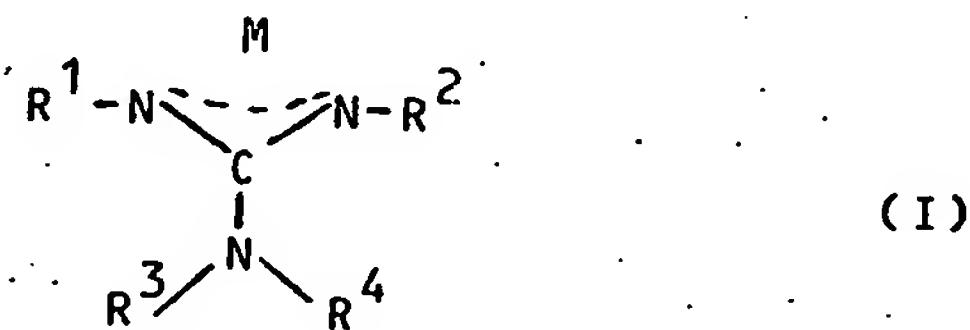
Bi/gr

I b

Guanidin - Derivate

Die Erfindung betrifft neue Guanidin-Derivate, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Herbizide und Pflanzenwuchsregulatoren.

- Verschiedene Guanidine sind aus Patentschriften (vgl. 5 z.B. DE-AS 1 089 210, DD-PS 71 016 und 84 530) als potentielle Herbizide bekannt geworden, haben jedoch bisher als Mittel zur Unkrautbekämpfung und/oder Regulierung des Pflanzenwachstums keine größere Bedeutung erlangt.
- 10 Es wurden neue Guanidin-Derivate der allgemeinen Formel (I) gefunden;



in welcher

1 R¹ für Wasserstoff oder für den Rest $-S(O)_m-R^5$ steht,
worin

m für die Zahlen Null, 1 oder 2 steht,

5 R⁵ für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus
der Reihe Alkyl, Aralkyl, Aryl und Heteroaryl steht,

10 R² für einen durch Halogen, Amino, Cyan, Formyl und/oder
durch gegebenenfalls substituierte Reste aus der Rei-
he Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkyl-
carbonyl und Alkoxy carbonyl substituierten und/oder
gegebenenfalls annellierte sechsgliedrige aroma-
tischen Heterocyclus, welcher wenigstens ein Stick-
stoffatom enthält, steht,

15 R³ für Wasserstoff, für einen gegebenenfalls substitu-
ierten Rest aus der Reihe Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl,
Alkinyl und Aralkyl oder für den Rest $-S(O)_n-R^6$ steht,
worin

n für die Zahlen Null, 1 oder 2 steht und

20 R⁶ für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus
der Reihe Alkyl, Aralkyl, Aryl und Heteroaryl
steht,

R⁴ für Wasserstoff oder Hydroxy steht mit der Maßgabe,
daß dann wenigstens einer der Reste R¹ und/oder R³
von Wasserstoff verschieden ist;

25 in welcher weiter - für den Fall, daß R³ von Wasser-
stoff verschieden ist -

R⁴ für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der
Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Aralkyl

und Aryl steht oder

R³ und R⁴ gemeinsam für Alkandiyl stehen, welches gegebenenfalls durch ein Sauerstoffatom oder durch eine Brücke $\text{N}-\text{R}^7$ unterbrochen ist, wobei

5 R⁷ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl oder Aryl steht; in welcher weiter

R⁴ für den Rest $-\text{X}-\text{R}^8$ steht, worin

X für Sauerstoff, Schwefel, -SO- oder -SO₂ steht und

10 R⁸ für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe C₁-C₆-Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Phenylalkyl und Aryl steht, in welcher weiter

R⁴ für den Rest $-\text{N}^{\text{R}^9}_{\text{R}^{\text{10}}}$ steht, worin

15 R⁹ für Wasserstoff oder für gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht und

R¹⁰ für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkyl- oder Alkoxy carbonyl und Alkyl- oder Arylsulfonyl steht oder

20 R⁹ und R¹⁰ gemeinsam für Alkandiyl, welches gegebenenfalls durch ein Sauerstoffatom unterbrochen ist, stehen;

in welcher weiter

25 R⁴ für den Rest $-\text{N}=\text{C}^{\text{R}^{\text{11}}}_{\text{R}^{\text{12}}}$ steht, worin

R¹¹ für Wasserstoff oder für gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht und

R¹² für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl,

Aralkyl und Aryl steht oder
 R¹¹ und R¹² gemeinsam für Alkandiyl stehen,
 in welcher weiter

5 R⁴ für Trialkylsilyl oder für den Rest $\text{--P}^{(Y)q} \text{---} \text{R}^{13} \text{---} \text{R}^{14}$ steht,
 worin

q für die Zahlen Null oder 1 steht,
 Y für Sauerstoff oder Schwefel steht und
 10 R¹³ und R¹⁴ gleich oder verschieden sind und einzeln
 für gegebenenfalls substituierte Reste aus der Rei-
 he Alkyl, Alkenyl, Aralkyl, Alkinyl, Aryl, Alkoxy,
 Alkenoxy, Alkinoxy, Aralkoxy, Aryloxy, Alkylthio,
 Alkenylthio, Aralkylthio, Alkinylthio, Arylthio,
 Amino, Alkylamino und Dialkylamino stehen oder

15 R¹³ und R¹⁴ gemeinsam für Alkandioxy, Oxyalkylenamino
 oder Alkandiamino stehen;

in welcher weiter

4 R⁴ für einen gegebenenfalls substituierten heterocycli-
 schen Rest steht,
 in welcher ferner

20 M für Wasserstoff, ein Metalläquivalent, einen gege-
 benenfalls durch Alkyl, Alkenyl, Alkinyl und/oder
 Aralkyl substituierten Ammoniumrest - oder für den
 Fall, daß M an das gleiche Stickstoffatom wie R² ge-
 bunden ist - auch für einen gegebenenfalls substitu-
 25 ierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl
 und Aralkyl steht.

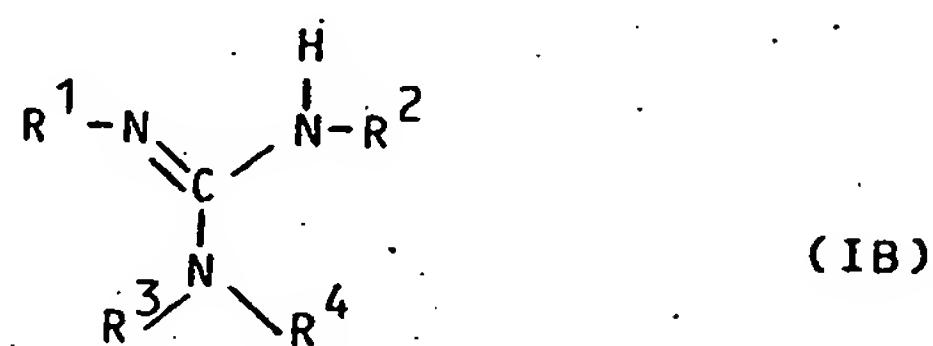
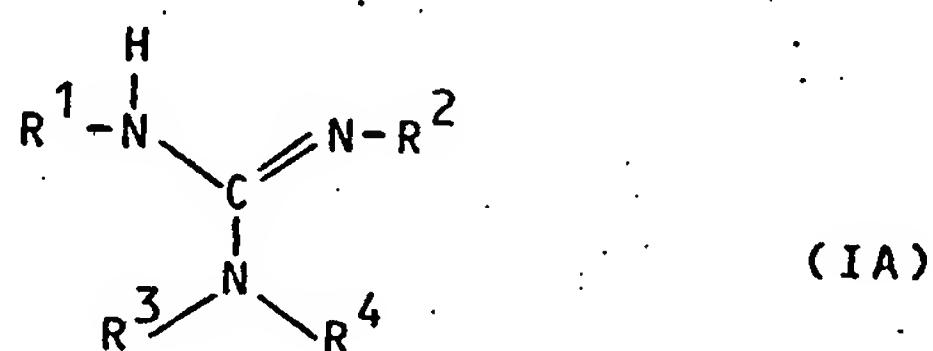
Ferner wurden neue 1 : 1 - Addukte von Verbindungen der
 Formel (I),

worin in diesem Fall

M für Wasserstoff steht und

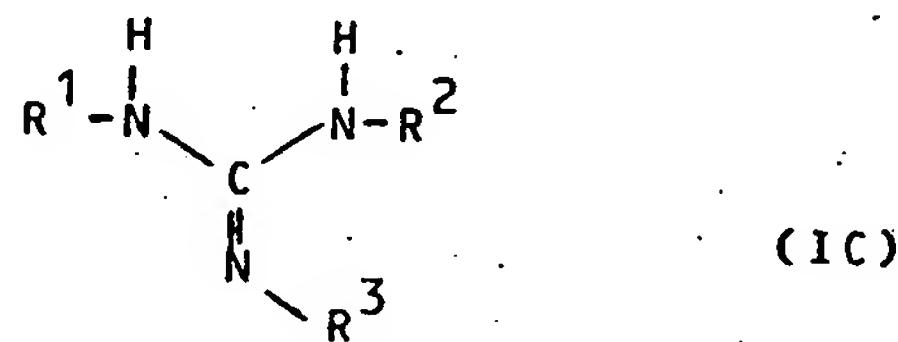
R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,
mit starken Säuren gefunden.

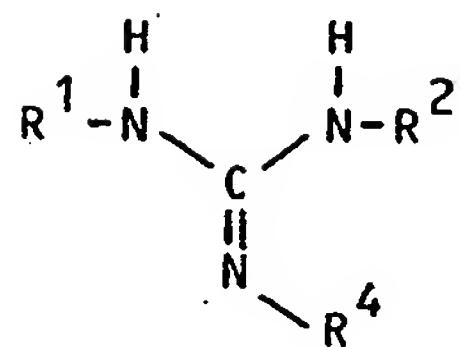
- 5 Die durch die allgemeine Formel (I) skizzierten neuen Guanidin-Derivate liegen für den Fall, daß M für Wasserstoff steht, als Gemische von Tautomeren der Formeln (IA) und (IB) vor:



- 10 Das Mischungsverhältnis hängt von aggregationsbestimmenden Faktoren wie z.B. Temperatur, Lösungsmittel und Konzentration ab.

- 15 Für den Fall, daß neben M auch R^3 und/oder R^4 für Wasserstoff stehen, steht die allgemeine Formel (I) auch für weitere mögliche Tautomere, wie sie in den Formeln (IC) und (ID) skizziert sind:





(ID)

Man erhält die neuen Guanidin-Derivate der Formel (I)

(a) für den Fall, daß R^1 für Wasserstoff steht, R^3 für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht, M für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht und die Reste R^2 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

wenn man Cyanoverbindungen der Formel (II)



(II)

in welcher

M^1 für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht und

R^2 die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Aminoverbindungen der Formel (III)



(III)

in welcher

R^3 für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht und

5 R^4 die oben angegebene Bedeutung hat,

bzw. mit Hydrochloriden von Aminoverbindungen der Formel (III),

gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umsetzt und gegebenenfalls die Umsetzungsprodukte mit Säure-
10 reakzeptoren behandelt; oder

(b) für den Fall, daß R^1 für den Rest $-S(O)_m-R^5$ steht,
worin

15 m und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben, und
 M für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht, wobei ferner die Reste R^2 ,
 R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,
oder für den Fall, daß R^3 für den Rest $-S(O)_n-R^6$ steht, worin

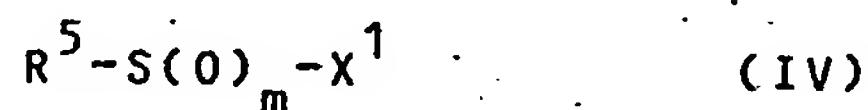
20 n und R^6 die oben angegebenen Bedeutungen haben, und
 M für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht, wobei ferner die Reste R^1 ,
 R^2 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

25 wenn man die nach dem oben unter (a) beschriebenen Herstellungsverfahren erhältlichen Guanidin-Derivate der Formel (I), in welcher R^1 für Wasserstoff steht, R^3 für Wasserstoff steht oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Cycloalkyl, Atkenyl,
30 Alkinyl und Aralkyl steht, M für Wasserstoff oder für

einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht und die Reste R² und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Halogen-Schwefel-Verbindungen der Formel (IV)

5

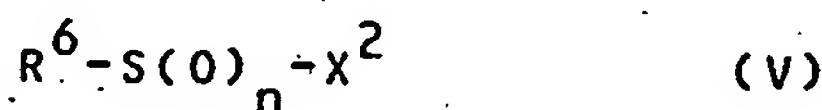


in welcher

X¹ für Fluor, Chlor oder Brom steht und m und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

und/oder mit Halogen-Schwefel-Verbindungen der Formel (V)

10



in welcher

X² für Fluor, Chlor oder Brom steht und

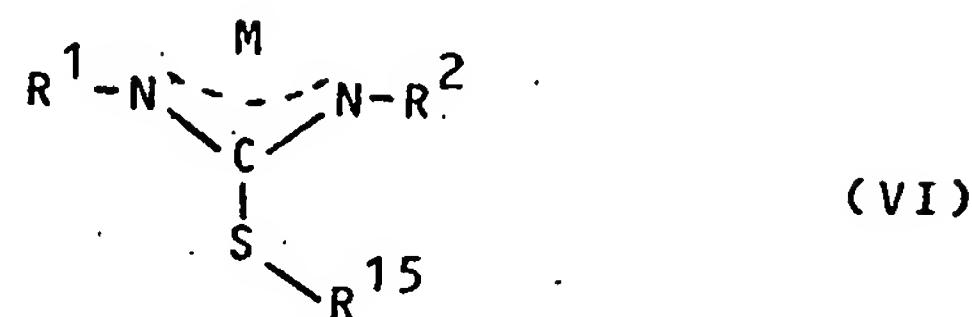
n und R⁶ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart von Säureakzeptoren und gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umsetzt;
oder

20

(c) für den Fall, daß R³ für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht und M sowie die Reste R¹, R² und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

wenn man Isothioharnstoffe der Formel (VI)



in welcher

R¹⁵ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aralkyl
steht und

M und die Reste R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Aminoverbindungen der Formel (III)



10 in welcher

R^3 für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht und.

R^4 die oben angegebene Bedeutung hat,

15 bzw. mit Hydrochloriden von Aminoverbindungen der Formel (III),

gegebenenfalls in Gegenwart von Säureakzeptoren und gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umgesetzt und gegebenenfalls die Umsetzungsprodukte mit Säuren behandelt; oder

- (d) für den Fall, daß R³ für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht und M und die Reste R¹, R² und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

wenn man Guanidin-Derivate der Formel (I),
in welcher

- R³ für den Rest $-S(O)_n-R^6$ steht, worin n und R⁶ die oben angegebenen Bedeutungen haben sowie
10 M und die Reste R¹, R² und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Aminoverbindungen der Formel (III)



in welcher

- 15 R³ für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkinyl und Aralkyl steht und
R⁴ die oben angegebene Bedeutung hat,

bzw. mit Hydrochloriden von Aminoverbindungen der Formel (III), gegebenenfalls in Gegenwart von Säurereaktoren und gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umsetzt; oder

- 25 (e) für den Fall, daß M für ein Metalläquivalent oder für einen gegebenenfalls durch Alkyl, Alkenyl, Alkinyl und/oder Aralkyl substituierten Ammoniumrest

steht und die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

wenn man Guanidin-Derivate der Formel (I), in welcher M für Wasserstoff steht und die Reste R^1 , R^2 , R^3 und 5 R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Metall-hydroxiden, -hydriden oder -alkanolaten oder mit metallorganischen Verbindungen bzw. mit Ammoniak oder entsprechenden Aminen gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umsetzt; oder

10 (f) für den Fall, daß 1 : 1 - Addukte von Guanidin-Derivate der Formel (I) mit starken Säuren herzustellen sind,

wenn man Guanidin-Derivate der Formel (I), in welcher M und die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebenen 15 Bedeutungen haben,

mit starken Säuren gegebenenfalls unter Verwendung von inerten Verdünnungsmitteln umsetzt.

Die neuen Guanidin-Derivate der Formel (I) und ihre 1 : 1 - Addukte mit starken Säuren zeichnen sich durch 20 starke herbizide Wirksamkeit aus und/oder sind zur Regulierung des Wachstums bestimmter Pflanzen geeignet.

Ueberraschenderweise zeigen die neuen Verbindungen der Formel (I) wesentlich bessere herbizide und pflanzenwuchsregulierende Wirkung als vorbekannte Guanidine 25 gleicher Wirkungsrichtung bei guter Selektivität in Baumwolle und in verschiedenen Getreidearten.

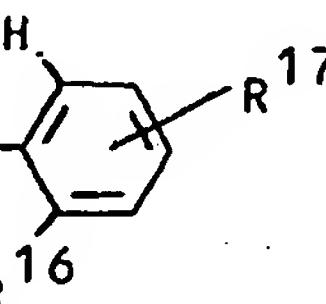
Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (I), in welcher

1 R^1 für Wasserstoff oder für den Rest $-S(O)_m-R^5$ steht, worin

5 m für die Zahlen Null, 1 oder 2 steht und

R^5 für Alkyl mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen steht, welches gegebenenfalls durch Halogen [wie insbesondere Fluor, Chlor und/oder Brom] substituiert ist,

10 warin weiter

R^5 für den Rest  steht, worin

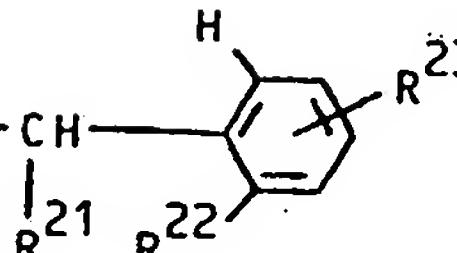
15 R^{16} und R^{17} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Halogen [wie insbesondere Fluor, Chlor und/oder Brom], Cyano, Nitro, C_1-C_6 -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano,

20 Carboxy, C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl, C_1-C_4 -Alkytaminocarbonyl, Di-(C_1-C_4 -alkyl)-amino-carbonyl, Hydroxy, C_1-C_4 -Alkoxy, Formyloxy, C_1-C_4 -Alkyl-carbonyloxy, C_1-C_4 -Alkyl-amino-carbonyloxy, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Alkylsulfinyl, C_1-C_4 -Alkylsulfonyl, Di-(C_1-C_4 -alkyl)-aminosulfonyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl oder Phenyl substituiert ist], für C_2-C_6 -Alkenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano,

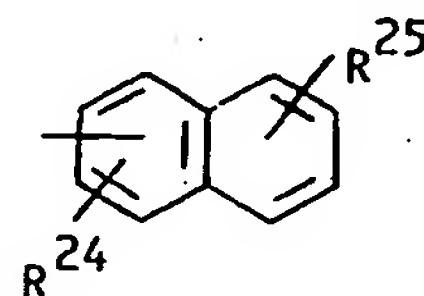
25 C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl, Carboxy oder Phenyl substituiert ist], für C_1-C_4 -Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl, C_1-C_4 -Alkylthio,

30 C_1-C_4 -Alkylsulfinyl oder C_1-C_4 -Alkylsulfonyl substituiert ist], für C_3-C_6 -Alkenoxy [welches

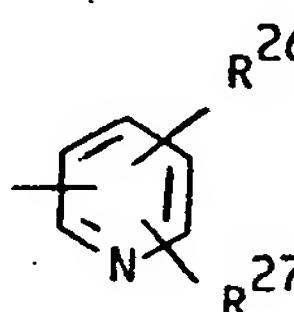
gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist], für C₃-C₆-Alkinoxy, für den Rest -S(O)_p-R¹⁸, wobei p für die Zahlen Null, 1 oder 2 steht und R¹⁸ für C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist], C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht, für Phenyl oder Phenoxy, für C₁-C₄-Alkyl-carbonylamino, C₁-C₄-Alkoxy-carbonylamino, C₁-C₄-Alkylamino-carbonyl-amino, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-carbonylamino, für den Rest -CO-R¹⁹, wobei R¹⁹ für C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht (welche gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind), für C₁-C₄-Alkylsulfonyloxy, Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonylamino oder für den Rest -CH=N-R²⁰, wobei R²⁰ für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Benzyl, für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenoxy, C₃-C₆-Alkinoxy oder Benzyloxy, für Amino, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, Phenylamino, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl-amino, C₁-C₄-Alkoxy-carbonylamino, C₁-C₄-Alkyl-sulfonylamino oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Methyl substituiertes Phenylsulfonylamino steht, stehen; worin weiter

R^5 für den Rest  steht, worin

R^{21} für Wasserstoff oder C_1-C_3 -Alkyl steht und
 R^{22} und R^{23} gleich oder verschieden sind und für Was-
serstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C_1-C_4 -
5 Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/
oder Chlor substituiert ist], C_1-C_4 -Alkoxy [wel-
ches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor
substituiert ist], Carboxy, C_1-C_4 -Alkoxy-carbon-
y, C_1-C_4 -Alkylsulfonyl oder Di- $(C_1-C_4$ -alkyl)-
10 aminosulfonyl stehen; worin weiter

R^5 für den Rest  steht, worin

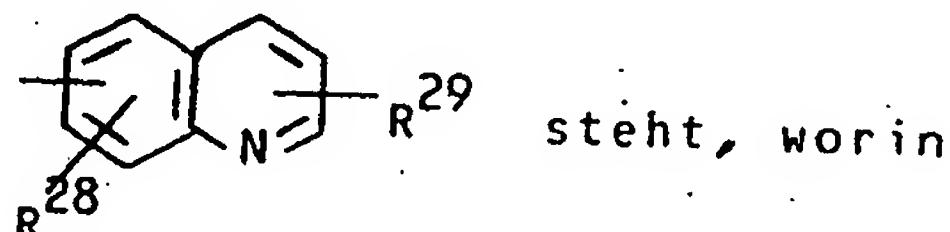
R^{24} und R^{25} gleich oder verschieden sind und für Was-
serstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano,
 C_1-C_4 -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor
15 und/oder Chlor substituiert ist] oder C_1-C_4 -Alk-
oxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder
Chlor substituiert ist], stehen; worin weiter

R^5 für den Rest  steht, worin

R^{26} und R^{27} gleich oder verschieden sind und für Was-
20 serstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano,
 C_1-C_4 -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor
und/oder Chlor substituiert ist], C_1-C_4 -Alkoxy
[welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder

Chlor substituiert ist], für C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl welche gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind], sowie für Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl stehen, worin weiter

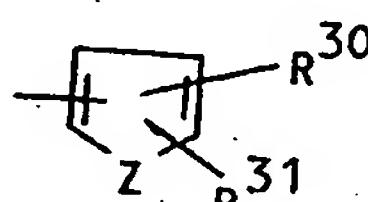
5 R⁵ für den Rest



10 R²⁸ und R²⁹ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Brom substituiert ist], C₁-C₄-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor, und/oder Chlor substituiert ist], für C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl [welche gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind] oder für Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl stehen, worin ferner

15

R⁵ für den Rest



steht, worin

20

R³⁰ und R³¹ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], C₁-C₄-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-

25

sulfonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl stehen, und

z für Sauerstoff, Schwefel oder die Gruppierung
N-Z¹ steht, wobei

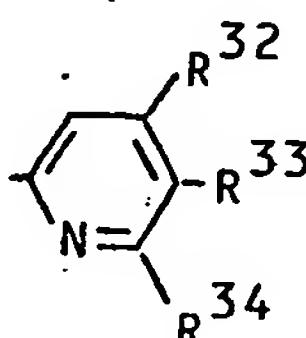
z¹ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Cyano substituiert ist], C₃-C₆-Cycloalkyl, Benzyl, Phenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Nitro substituiert ist], C₁-C₄-Alkyl-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminocarbonyl steht,

10

in welcher weiter

R²

für den Rest



steht, worin

R³² und R³⁴ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist] oder C₁-C₄-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist] stehen mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Reste R³² und R³⁴ von Wasserstoff verschieden ist, und

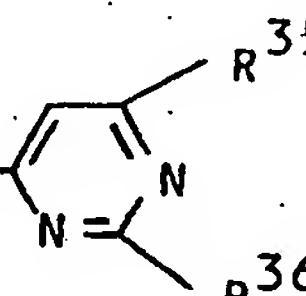
20

R³³

für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist] steht;

in welcher weiter

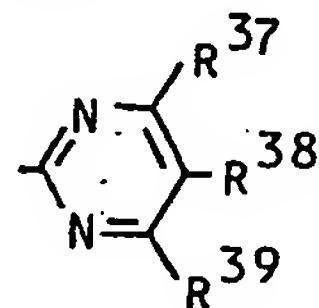
25

R² für den Rest

steht, worin

5 R^{35} und R^{36} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_4 -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], C_1 - C_4 -Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], C_1 - C_4 -Alkylamino oder Di-(C_1 - C_4 -alkyl)-amino stehen mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Reste R^{35} und R^{36} von Wasserstoff verschieden ist; in welcher weiter

10 R^2 für den Rest



steht, worin

15 R^{37} für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_4 -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist] oder C_1 - C_4 -Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist] steht,

20

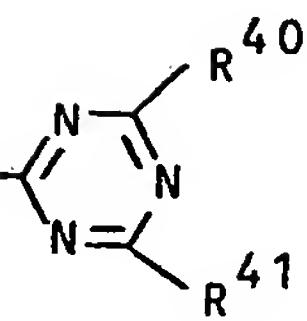
R^{38} für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_4 -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], Cyano, Formyl, C_1 - C_4 -Alkyl-carbonyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl steht und

25

R^{39} für C_1 - C_4 -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], C_1 - C_4 -Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], Amino, C_1 - C_4 -Alkyl-amino oder Di-(C_1 - C_4 -alkyl)-amino steht, oder

R^{38} und R^{39} gemeinsam für C_3 - C_4 -Alkandiyl stehen, in welcher weiter

R^2 für den Rest



steht, worin

R^{40} und R^{41} gleich oder verschieden sind und für
C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor
und/oder Chlor substituiert ist] oder C₁-C₄-Alk-
oxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder
Chlor substituiert ist] stehen;

in welcher weiter

R^3 für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls
durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Hydroxy oder C₁-C₂-
Alkoxy substituiert ist], C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-
Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl, Benzyl [welches gegebenen-
falls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiert
ist] oder für den Rest $-S(O)_n-R^6$ steht, worin

n für die Zahlen Null, 1 oder 2 steht und

15. R^6 die oben für R^5 als bevorzugt angegebene Bedeutung
hat, jedoch nicht in jedem Einzelfall mit R^5 iden-
tisch ist; in welcher weiter

20. R^4 für Wasserstoff oder Hydroxy steht mit der Maßgabe,
daß dann wenigstens einer der Reste R^1 und R^3 von
Wasserstoff verschieden ist; in welcher weiter
- für den Fall, daß R^3 von Wasserstoff verschieden
ist -

25. R^4 für C₁-C₆-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor,
Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl,
Hydroxy oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist], C₃-C₆-
Cycloalkyl [welches gegebenenfalls durch eine $-SO_2-$
Brücke unterbrochen ist], C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkin-
yl, Benzyl oder Phenylethyl [welche gegebenenfalls

durch Fluor, Chlor und/oder Methyl substituiert sind] oder Phenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, Cyano, Nitro, Amino, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Trifluormethylthio, Aminosulfonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist] steht oder

5 R³ und R⁴ gemeinsam für C₄-C₆-Alkandiyl stehen, welches gegebenenfalls durch eine Sauerstoff-Brücke oder durch eine Brücke N-R⁷ unterbrochen ist, wobei

10 R⁷ für C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl oder Phenyl steht [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist]; in welcher weiter

15 R⁴ für den Rest -X-R⁸ steht, worin

X für Sauerstoff, Schwefel, -SO- oder -SO₂- steht und

20 R⁸ für C₁-C₆-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiert ist], C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Benzyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiert ist] oder Phenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder Trifluormethylthio substituiert ist] steht;

25 in welcher weiter

R^4 für den Rest $-\overset{R^9}{N} \backslash R^{10}$ steht, worin

- R^9 für Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl steht und
- R^{10} für C_1-C_4 -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C_1-C_4 -Alkoxy oder C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl substituiert ist], C_3-C_6 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkinyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl [welches gegebenenfalls durch eine $-SO_2$ -Brücke unterbrochen ist], Benzyl oder Phenylethyl [welche gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiert sind], Phenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C_1-C_4 -Alkyl, Trifluormethyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Trifluormethoxy, C_1-C_4 -Alkylthio oder Trifluormethylthio substituiert ist], Pyrimidyl, C_1-C_4 -Alkyl-carbonyl, Benzoyl, C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl, C_1-C_4 -Alkylsulfonyl oder Phenylsulfonyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Methyl substituiert ist], steht, oder
- R^9 und R^{10} gemeinsam für C_4-C_6 -Atkandiyl [welches gegebenenfalls durch eine Sauerstoffbrücke unterbrochen ist], stehen;
- in welcher weiter

R^4 für den Rest $-\overset{R^{11}}{N=C} \backslash R^{12}$ steht, worin

- R^{11} für Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl steht und
- R^{12} für C_1-C_4 -Alkyl, C_3-C_6 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkinyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl, Benzyl oder Phenylethyl [welche gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiert sind] oder Phenyl [welches gegebenen-

falls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkoxy oder Trifluormethoxy substituiert ist], steht, oder

R¹¹ und R¹² gemeinsam für C₄-C₆-Alkandiyl stehen;

5 in welcher weiter

R⁴ für Tri-(C₁-C₄-alkyl)-silyl oder für den Rest -P^q(Y)R¹³R¹⁴

q für die Zahlen Null, 1 oder 2 steht,

Y für Sauerstoff oder Schwefel steht und

10 R¹³ und R¹⁴ gleich oder verschieden sind und einzeln für C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano oder Methoxy substituiert ist], C₂-C₄-Alkenyl, C₃-C₄-Alkinyl, Benzyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiert ist], Phenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiert ist], C₁-C₄-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano oder Methoxy substituiert ist], C₂-C₄-Alkenoxy, C₃-C₄-Alkinoxy, Benzyloxy [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Methyl substituiert ist], Phenaxy [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Trifluormethyl oder Methoxy substituiert ist], C₁-C₄-Alkylthio [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano oder Methoxy substituiert ist], C₂-C₄-Alkenylthio, Benzylthio [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiert ist], C₃-C₄-Alkinylthio, Phenylthio [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Trifluormethyl oder Methoxy substituiert ist], Amino, C₁-C₄-Al-

15

20

25

30

kylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino stehen, oder zusammen für C₂-C₅-Alkandioxy, Oxy-C₁-C₃-alkyl-amino oder C₁-C₃-Alkandiamino stehen;

in welcher weiter

5 R⁴ für einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, Nitro, Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy substituierten fünf- oder sechsgliedrigen Heterocyclus steht, welcher 1. bis 3 Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthält;

10 in welcher ferner

M für Wasserstoff, ein Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Aluminium-, Mangan-, Eisen-, Cobalt- oder Nickel-äquivalent, einen gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Chlor substituiert ist], C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl und/oder Benzyl

15 [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiert ist] substituierten Ammoniumrest oder - für den Fall, daß M an das gleiche Stickstoffatom wie R² gebunden ist - auch für C₁-C₆-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Cyano substituiert ist], C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl oder Benzyl steht.

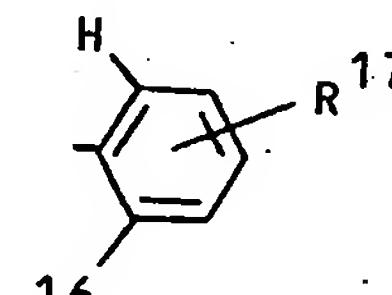
20 Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise ferner 1 : 1-Addukte von Verbindungen der Formel (I) - wie vorausgehend definiert - mit Halogenwasserstoffsäuren, wie Hydrogen-fluorid, -chlorid, -bromid und -iodid, mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, mit gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituierten Alkansulfonsäuren mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen oder auch Benzol- oder Naphthalinsulfonsäuren, welche gegebenenfalls durch Fluor,

Chlor oder Methyl substituiert sind.

Gegenstand der Erfindung sind insbesondere Verbindungen der Formel (I), in welcher

(A) R^1 für den Rest $-S(O)_m-R^5$ steht, worin

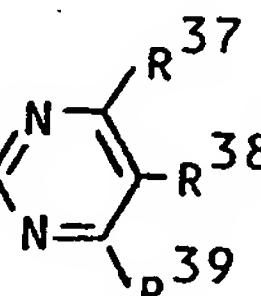
5 m für die Zahl 2 steht und

R^5 für den Rest  steht, worin

10 R^{16} für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, C_1-C_2 -Alkoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Phenyl oder C_1-C_2 -Alkoxy-carbonyl steht und

R^{17} für Wasserstoff steht;

in welcher weiter

15 R^5 für den Rest  steht, worin

R^{37} für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy steht,

15 R^{38} für Wasserstoff, Chlor, Methyl, Acetyl, oder Methoxycarbonyl steht und

R^{39} für C_1-C_4 -Alkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy oder zusammen mit R^{38} für C_3-C_4 -Alkandiyl steht;

20 in welcher weiter

R^3 für Wasserstoff, Methyl oder den Rest $-S(O)_n-R^6$ steht, worin n für die Zahl 2 steht und R^6 die

3334455

-24-

34.

oben für R^5 als insbesondere bevorzugt angegebene Bedeutung hat;

in welcher weiter

R^4 für Hydroxy, C_1-C_4 -Alkoxy, C_3-C_4 -Alkenoxy, C_3-C_4 -Alkinoxy, Benzyloxy oder für den Rest $\begin{array}{c} R^9 \\ | \\ -N \\ | \\ R^10 \end{array}$ steht, wörin

R^9 für Wasserstoff oder Methyl steht und

R^{10} für C₁-C₃-Alkyl, Phenyl, Acetyl, Methoxycarbonyl, Phenylsulfonyl oder p-Toluolsulfonyl steht;

in welcher weiter

M für Wasserstoff, Natrium, Kalium, ein Magnesium- oder Calcium-äquivalent steht; sowie

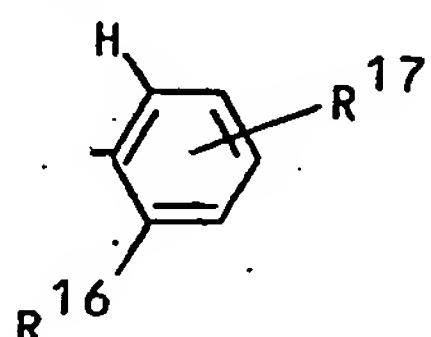
- für den Fall, daß M für Wasserstoff steht - die 1 : 1 - Addukte der vorausgehend definierten Verbindungen mit Salzsäure, Schwefelsäure, Benzolsulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure;

oder in welcher

(B) R^1 für Wasserstoff oder den Rest $-S(O)_m-R^5$ steht, worin

n für die Zahlen Null, 1 oder 2 steht und

R^5 für den Rest



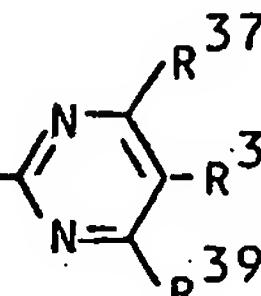
steht, worin

R^{16} und R^{17} für Wasserstoff stehen, oder

R^{16} für Chlor, Nitro, Methyl, Trifluormethyl oder
für Methoxy und

R^{17} für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Cyano, Nitro oder Methoxy steht;

in welcher weiter

R^2 für den Rest  steht, worin

5 R^{37} für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy steht,

R^{38} für Wasserstoff, Chlor, Methyl, Acetyl oder Methoxycarbonyl steht und

R^{39} für C_1-C_4 -Alkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy oder

R^{38} und R^{39} zusammen für C_3-C_4 -Alkandiyl stehen,

10 in welcher weiter

R^3 für Wasserstoff, Methyl oder den Rest $-S(O)_n-R^6$ steht, worin

n für die Zahlen Null, 1 oder 2 steht und

R^6 die oben für R^5 als insbesondere bevorzugt angegebene Bedeutung hat;

15

in welcher weiter

R^4 für Hydroxy steht mit der Maßgabe, daß dann wenigstens einer der Reste R^1 und R^3 von Wasserstoff verschieden ist;

20

in welcher weiter

R^4 für C_1-C_4 -Alkoxy, C_3-C_4 -Alkenoxy, C_3-C_4 -Alkinoxy, Benzoxyloxy oder für den Rest $-N(R^9)R^{10}$ steht, worin

R^9 für Wasserstoff oder Methyl steht und

25 R^{10} für C_1-C_3 -Alkyl, Phenyl, Acetyl, Methoxycarbonyl, Phenylsulfonyl oder p-Toluolsulfonyl steht;

in welcher weiter

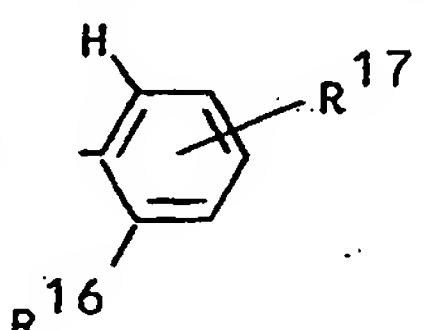
M für Wasserstoff, Natrium, Kalium, ein Magnesium- oder Calcium-äquivalent steht, sowie

- für den Fall, daß M für Wasserstoff steht - die 5 1 : 1 - Addukte der vorausgehend definierten Verbindungen mit Salzsäure, Schwefelsäure, Benzolsulfinsäure und p-Toluolsulfinsäure;

oder in welcher

10 (c) R¹ für Wasserstoff oder den Rest $-S(O)_m-R^5$ steht, worin

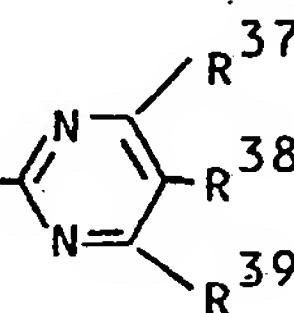
m für die Zahlen Null, 1 oder 2 steht und

15 R⁵ für den Rest  steht, worin

R¹⁶ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Methyl, Trifluormethyl, C₁-C₂-Alkoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Phenyl oder C₁-C₂-Alkoxy-carbonyl steht und

20 R¹⁷ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Methyl, Trifluormethyl, C₁-C₂-Alkoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy steht,

in welcher weiter

R² für den Rest  steht, worin

R³⁷ für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy steht;

R^{38} für Wasserstoff, Chlor, Methyl, Acetyl oder
Methoxycarbonyl steht und

R^{39} für C_1-C_4 -Alkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy oder

R^{38} und R^{39} gemeinsam für C_3-C_4 -Alkandiyl ste-
hen,

5

in welcher weiter

10

R^3 für Wasserstoff steht mit der Maßgabe, daß dann
 R^1 von Wasserstoff verschieden ist, für gegebenen-
falls durch Hydroxy substituiertes C_1-C_4 -Alkyl,
für C_5-C_6 -Cycloalkyl, C_3-C_4 -Alkenyl, C_3-C_4 -Alkin-
yl; Benzyl oder für den Rest $-S(O)_n-R^6$ steht,
worin

15

n für die Zahlen Null, 1 oder 2 steht und

R^6 die oben für R^5 als insbesondere bevorzugt
angegebene Bedeutung hat;

20

in welcher weiter

25

R^4 für gegebenenfalls durch Chlor, Cyano, C_1-C_3 -Alk-
oxy-carbonyl, Hydroxy oder C_1-C_2 -Alkoxy substitu-
iertes C_1-C_4 -Alkyl, für C_3-C_6 -Cycloalkyl, C_3-C_4 -
Alkenyl, C_3-C_4 -Alkinyl, Benzyl oder für gegebe-
nenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano,
Aminosulfonyl, Hydroxy, Amino, Methyl, Trifluor-
methyl, Methoxy, Trifluormethoxy, Methylthio,
Trifluormethylthio oder C_1-C_2 -Alkoxy-carbonyl
substituiertes Phenyl steht oder - für den Fall,
daß der Rest R^1 von Wasserstoff verschieden ist -
auch für Wasserstoff steht;

25

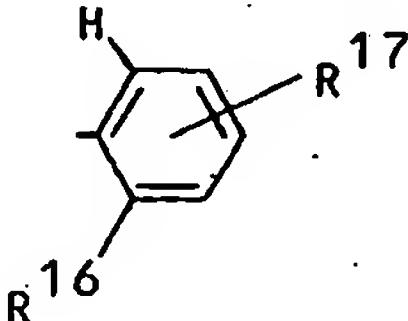
in welcher weiter

M für Wasserstoff, Natrium, Kalium, ein Magnesium- oder Calcium-äquivalent, für C₁-C₄-Alkyl-, Di-(C₁-C₄-alkyl)- oder Tri-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium steht;

5 sowie - für den Fall, daß M für Wasserstoff steht - die 1 : 1 - Addukte der vorausgehend definierten Verbindungen mit Salzsäure, Schwefelsäure, Benzolsulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure; oder in welcher

10 (D) R¹ für den Rest -S(O)_m-R⁵ steht, worin

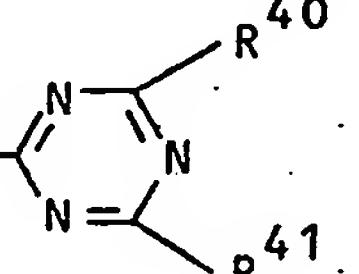
m. für die Zahl 2 steht und

R⁵ für den Rest  steht, worin

R¹⁶ für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, C₁-C₂-Alkoxy, Difluormethoxy, Tri-fluormethoxy oder C₁-C₂-Alkoxy-carbonyl steht und

R¹⁷ für Wasserstoff steht;

in welcher weiter

R² für den Rest  steht, worin

20 R⁴⁰ für Methyl, Methoxy oder Ethoxy steht und

R⁴¹ für Methyl, Methoxy oder Ethoxy steht;

in welcher weiter

5 R^3 für Wasserstoff, Methyl oder den Rest $-S(O)_n-R^6$ steht, worin

n für die Zahl 2 steht und

10 R^6 die oben für R^5 insbesondere angegebene Bedeutung hat;

in welcher weiter

15 R^4 für Hydroxy, C_1-C_4 -Alkoxy, C_3-C_4 -Alkenoxy, C_3-C_4 -Alkinoxy, Benzyloxy oder für den Rest $\begin{array}{c} -N \\ | \\ R^9 \\ | \\ R^{10} \end{array}$ steht, worin

R^9 für Wasserstoff oder Methyl steht und

20 R^{10} für C_1-C_3 -Alkyl, Phenyl, Acetyl, Methoxycarbonyl, Phenylsulfonyl oder p -Toluolsulfonyl steht;

15 in welcher weiter

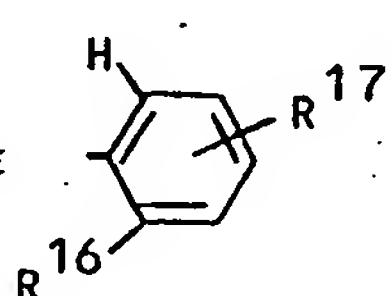
25 M für Wasserstoff, Natrium, Kalium, ein Magnesium- oder Calcium-äquivalent steht; sowie

- für den Fall, daß M für Wasserstoff steht - die 1 : 1 - Addukte der vorausgehend definierten Verbindungen mit Salzsäure, Schwefelsäure, Benzolsulfinsäure und p -Toluolsulfinsäure;

oder in welcher

(E) R^1 für Wasserstoff oder den Rest $-S(O)_m-R^5$ steht, worin

25 m für die Zahlen Null, 1 oder 2 steht und

R^5 für den Rest  steht, worin

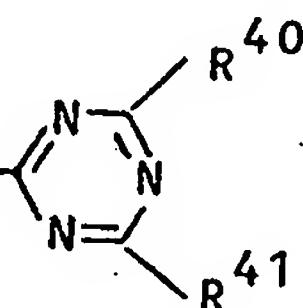
R¹⁶ und R¹⁷ gemeinsam für Wasserstoff stehen, oder

R¹⁶ für Chlor, Nitro, Methyl, Trifluormethyl oder
Methoxy und

5 R¹⁷ für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluor-
methyl, Cyano, Nitro oder Methoxy steht;

in welcher weiter

R² für den Rest



steht, worin

R⁴⁰ für Methyl, Methoxy oder Ethoxy steht und

R⁴¹ für Methyl, Methoxy oder Ethoxy steht;

10 in welcher weiter

R³ für Wasserstoff, Methyl oder den Rest $-S(O)_n-R^6$
steht, worin

n für die Zahlen Null, 1 oder 2 steht und

15 R⁶ die oben für R⁵ als insbesondere bevorzugt an-
gegebene Bedeutung hat;

in welcher weiter

R⁴ für Hydroxy steht mit der Maßgabe, daß dann we-
nistens einer der Reste R¹ und R³ von Wasser-
stoff verschieden ist;

20 in welcher weiter

R⁴ für C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₄-Alkenoxy, C₃-C₄-Alkinoxy,
Benzylxy oder für den Rest $-N(R^9)R^{10}$ steht, worin

R^9 für Wasserstoff oder Methyl steht und

R^{10} für C_1-C_3 -Alkyl, Phenyl, Acetyl, Methoxy-carbonyl, Phenylsulfonyl oder p -Toluolsulfonyl steht;

5 in welcher weiter

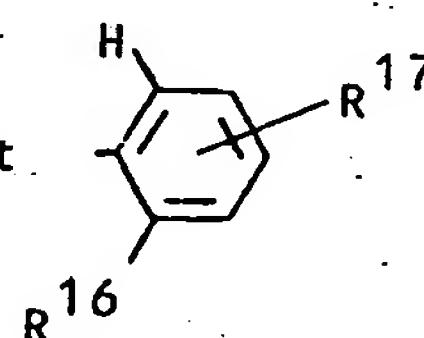
M für Wasserstoff, Natrium, Kalium, ein Magnesium- oder Calcium-äquivalent steht, sowie

- für den Fall, daß M für Wasserstoff steht - die 1 : 1 - Addukte der vorausgehend definierten Verbindungen mit Salzsäure, Schwefelsäure, Benzolsulfinsäure und p -Toluolsulfinsäure;

oder in welcher

(F) R^1 für Wasserstoff oder den Rest $-S(O)_m-R^5$ steht, worin

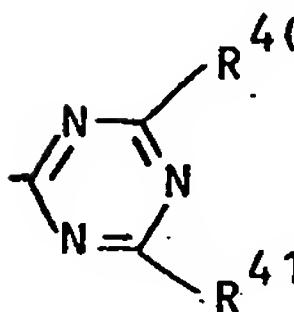
15 m für die Zahlen Null, 1 oder 2 steht und

R^5 für den Rest  steht, worin

20 R^{16} für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Methyl, Trifluormethyl, C_1-C_2 -Alkoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy oder C_1-C_2 -Alkoxy steht und

R^{17} für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Methyl, Trifluormethyl, C_1-C_2 -Alkoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy steht,

in welcher weiter

R^2 für den Rest  steht, worin

R^{40} für Methyl, Methoxy oder Ethoxy steht und

R^{41} für Methyl, Methoxy oder Ethoxy steht;

in welcher weiter

5 R^3 für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Hydroxy substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, für C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_3 - C_4 -Alkenyl, C_3 - C_4 -Alkinyl, Benzyl oder für den Rest $-S(O)_n-R^6$ steht, worin

n für die Zahlen Null, 1 oder 2 steht und

10 R^6 die oben für R^5 als insbesondere bevorzugt angegebene Bedeutung hat;

in welcher weiter

15 R^4 für gegebenenfalls durch Chlor, Cyano, C_1 - C_3 -Alkoxy-carbonyl, Hydroxy oder C_1 - C_2 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, für C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_3 - C_4 -Alkenyl, C_3 - C_4 -Alkinyl, Benzyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Aminosulfonyl, Hydroxy, Amino, Methyl, Trifluor-methyl, Methoxy, Trifluormethoxy, Methylthio, Trifluormethylthio oder C_1 - C_2 -Alkoxy-carbonyl substituiertes Phenyl steht oder - für den Fall, daß wenigstens einer der Reste R^1 und R^3 von Wasserstoff verschieden ist - auch für Wasserstoff steht;

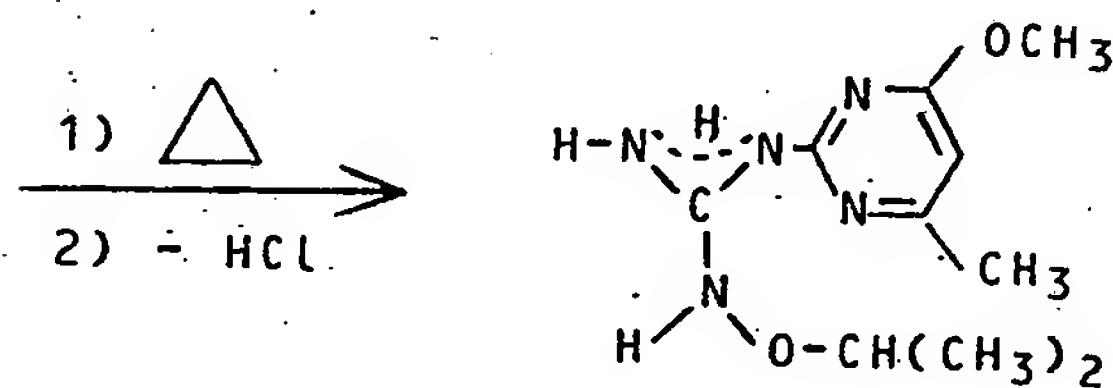
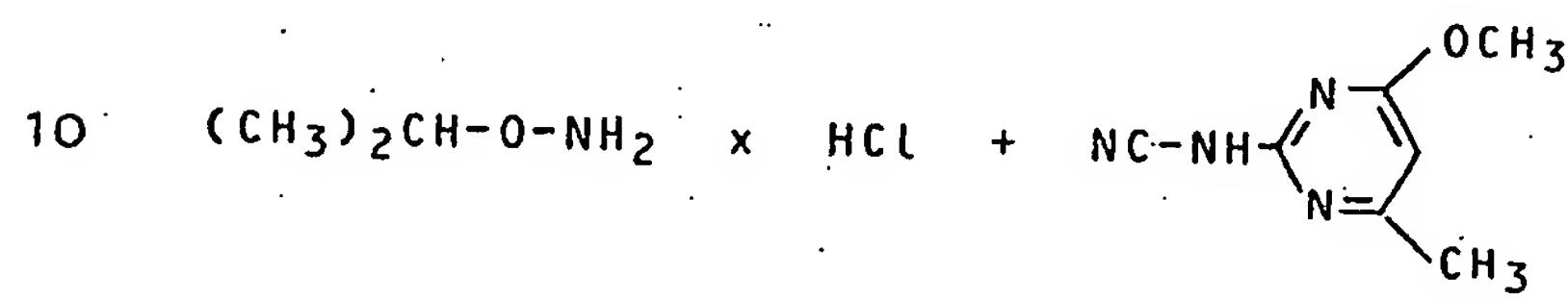
20

25 in welcher weiter

M für Wasserstoff, Natrium, Kalium, ein Magnesium- oder Calcium-äquivalent, für C_1 - C_4 -Alkyl, Di- $(C_1$ - C_4 -alkyl- oder Tri- $(C_1$ - C_4 -alkyl)-ammonium

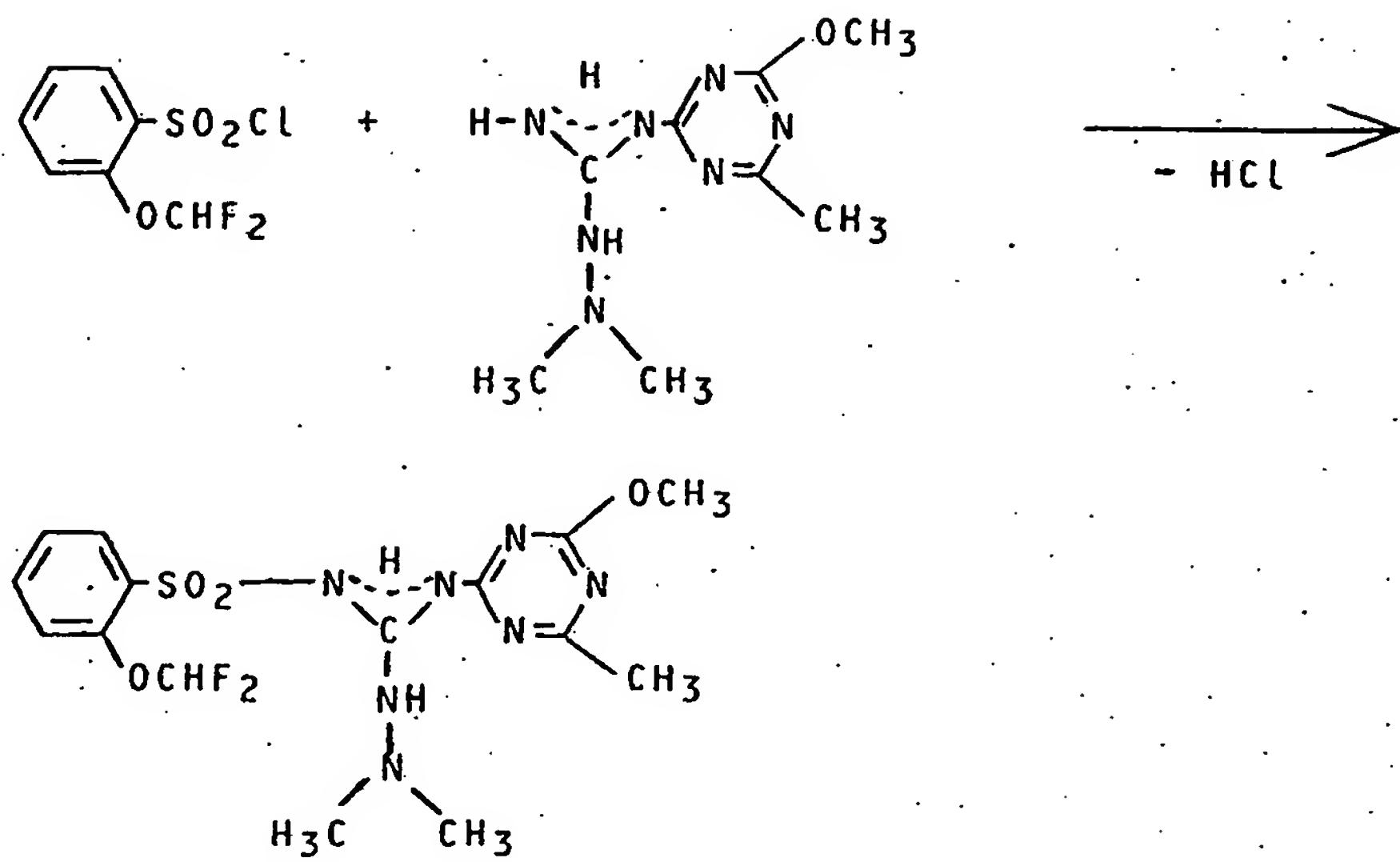
steht; sowie - für den Fall, daß M für Wasserstoff steht - die 1 : 1 - Addukte der vorausgehend definierten Verbindungen mit Salzsäure, Schwefelsäure, Benzolsulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure.

5. Verwendet man beispielsweise für die Verfahrensvariante (a) 0-Isopropyl-hydroxylamin-Hydrochlorid und 2-Cyanamino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch folgendes Formelschema skizziert werden :

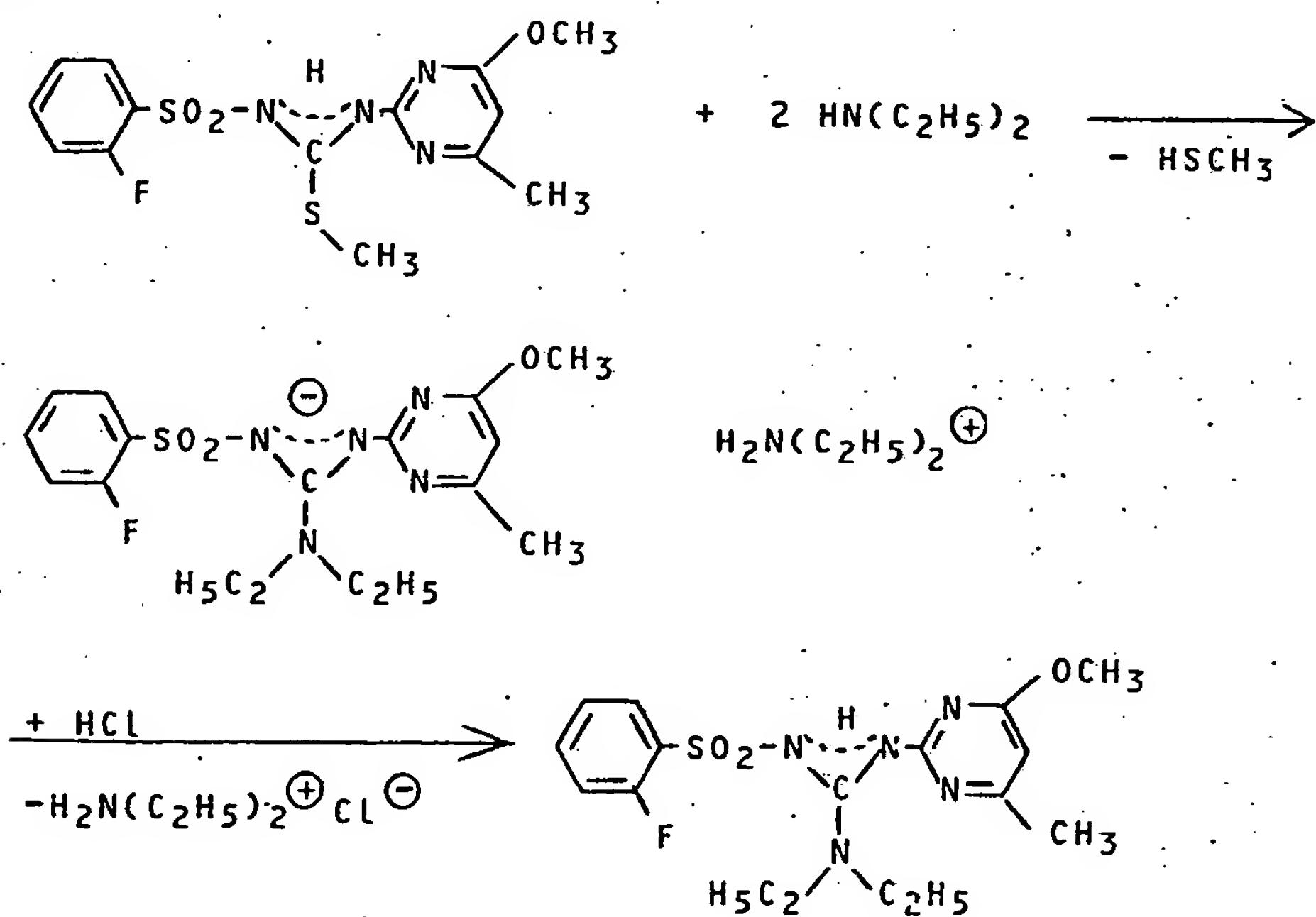


- Verwendet man beispielsweise für die Verfahrensvariante (b) 2-Difluormethoxy-benzolsulfonsäurechlorid und N'-(4-Methoxy-6-methyl-s-triazin-2-yl)-N''-dimethylamino-guanidin als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema skizziert werden :

3334455

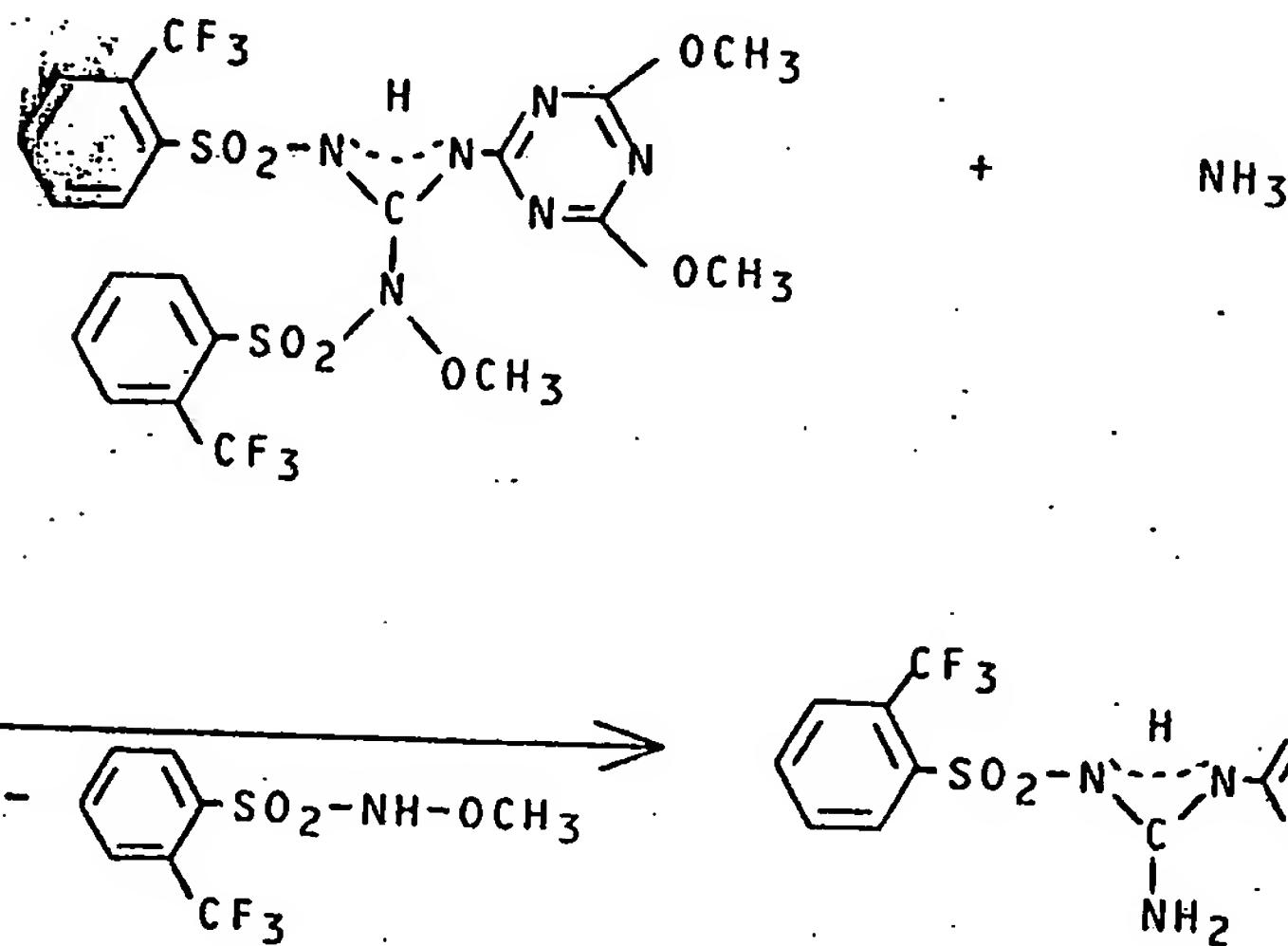
44
-34-

Verwendet man beispielsweise für die Verfahrensvariante
 (c) $\text{N}'-(4\text{-Methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl})-\text{N}''\text{-(2-fluorbenzolsulfonyl)-S-methyl-isothioharnstoff}$ und Diethylamin als Ausgangsstoffe und behandelt das zunächst anfallende Ammoniumsalz mit Salzsäure, so kann der Reaktionsablauf durch folgendes Formelschema skizziert werden:

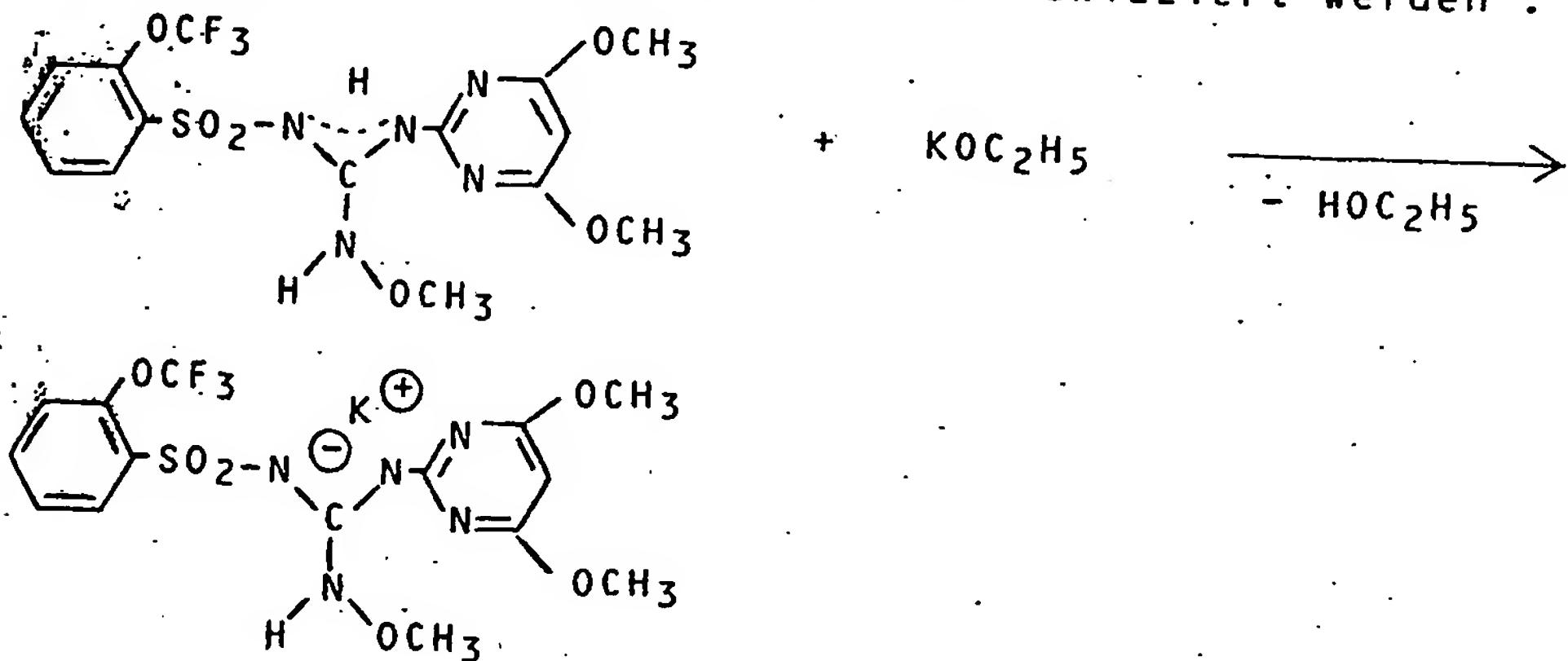


Le A 22 435

Verwendet man beispielsweise für die Verfahrensvariante
 (d) $N'-(4,6\text{-Dimethoxy-}s\text{-triazin-2-yl})-N'''\text{-methoxy-}$
 $N'''\text{-bis-(2-trifluormethyl-benzolsulfonyl)-guanidin}$
 und Ammoniak als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktions-
 5 ablauf durch folgendes Formelschema skizziert werden :

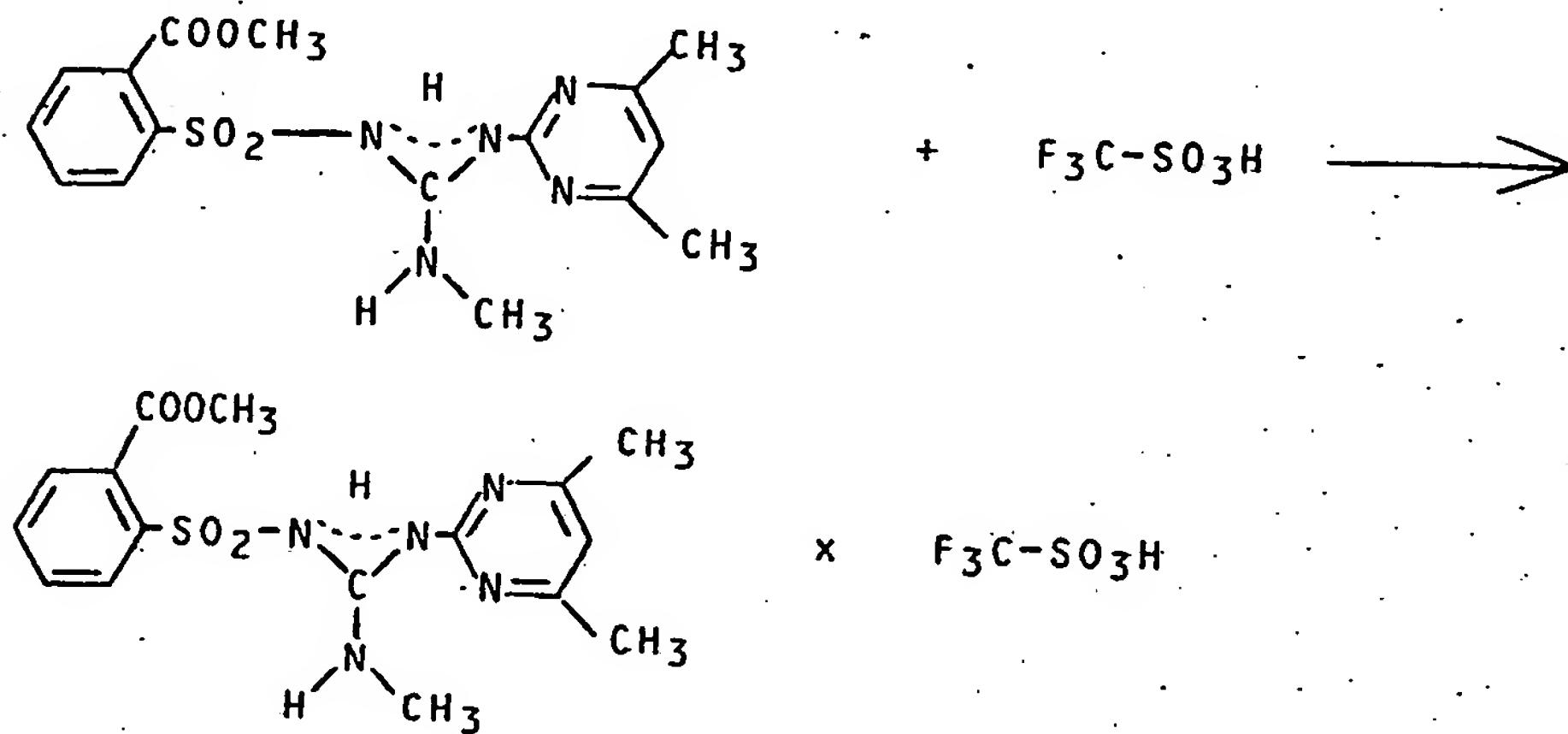


Verwendet man beispielsweise für die Verfahrensvariante
 (e) $N'-(4,6\text{-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl})-N'''\text{-methoxy-}N'''\text{-}$
 $(2\text{-trifluor-methoxy-benzolsulfonyl)-guanidin}$ und Kalium-
 10 ethanolat als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsab-
 lauf durch das folgende Formelschema skizziert werden :



Lé A 22 435

Verwendet man beispielsweise für die Verfahrensvariante (f) $N'-(4,6\text{-Dimethyl-pyrimidin-2-yl})-N''\text{-methyl-N'''-(2-methoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-guanidin}$ und Tri-
fluormethan-sulfonsäure als Ausgangsstoffe, so kann
5 der Reaktionsablauf durch folgendes Formelschema skiz-
ziert werden.



Die als Ausgangsstoffe für die Verfahrensvariante (a) zu verwendenden Cyanoverbindungen sind durch die Formel
10 (II) allgemein definiert. In dieser Formel steht M^1 vorzugsweise für Wasserstoff, $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Cyano substituiert ist], $C_3\text{-}C_6$ -Alkenyl, $C_3\text{-}C_6$ -Alkinyl oder Benzyl, insbesondere für Wasserstoff, und R^2 hat vorzugsweise bzw.
15 insbesondere die gleiche Bedeutung, wie sie oben im Rahmen der Substituentendefinition der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insondere bevorzugt angegeben ist.

Als Ausgangsstoffe der Formel (II) seien beispielsweise genannt :

2-Cyanamino-4,6-dimethyl-pyrimidin, 2-Cyanamino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin, 2-Cyanamino-4,6-dimethoxy-pyrimidin, 2-Cyanamino-4-ethoxy-6-methyl-pyrimidin, 2-Cyanamino-4-methyl-6-propoxy-pyrimidin, 2-Cyanamino-4-methyl-6-isopropoxy-pyrimidin, 2-Cyanamino-4-methyl-6-butoxy-pyrimidin, 2-Cyanamino-4-methyl-6-isobutoxy-pyrimidin, 2-(Cyano-N-methyl-amino)-4,6-dimethyl-pyrimidin, 2-(Cyano-N-methyl-amino)-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin, 2-Cyanamino-4,6-dimethyl-s-triazin, 2-Cyanamino-4-methoxy-6-methyl-s-triazin, 2-Cyanamino-4,6-dimethoxy-s-triazin, 2-Cyanamino-4-ethoxy-6-methyl-s-triazin, 2-Cyanamino-5-chlor-4,6-dimethyl-pyrimidin und 2-Cyanamino-4,5,6-trimethyl-pyrimidin.

Die Cyanoverbindungen der Formel (II) sind zum Teil bekannt (vgl. J. Chem. Soc. 1953, 1725-1730). Man erhält die Verbindungen der Formel (II) im wesentlichen nach folgenden zwei Synthesewegen :

20 (a¹) allgemein durch Umsetzung von Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-Salzen von Cyanamid - wie z.B. Natriumcyanamid oder Calciumcyanamid - mit Halogenverbindungen der Formel (VII)



25 in welcher

R^2 die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal^1 für Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere für Chlor, steht,

- gegebenenfalls in Gegenwart von inerten Verdünnungsmitteln, wie z.B. Aceton, Acetonitril oder Dimethylformamid, bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 100°C; nach Abdampfen der flüchtigen Komponente und Auflösen des Rückstandes in Wasser können die Cyanoverbindungen der Formel (II) durch Ansäuern, z.B. mit Salzsäure, ausgefällt und durch Absaugen isoliert werden; oder
- 10 (a²), für den Fall, daß R² für einen substituierten Pyrimidinylrest steht, durch Umsetzung von Cyanoguanid ('Dicyandiamid') mit β -Dicarbonylverbindungen, wie z.B. Acetylaceton (vgl. J.Chem.Soc. 1953, 1725-1730), Acetessigsäureestern (vgl. J.Prakt.Chem. 77, 15 (1908), 542 und J.Chem.Soc. 1948, 586) oder Malonsäureestern (vgl. DE-PS 158 591).

Die aus Acetessigsäureestern bzw. Malonsäureestern erhaltenen 2-Cyanamino-4-hydroxy-6-methyl- bzw. -4,6-dihydro-pyrimidine können auf bekannte Weise durch Umsetzung mit Alkylierungsmitteln, wie z.B. Dimethyl- oder Diethylsulfat, gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, wie z.B. Wasser, Methanol, Ethanol, n- und iso-Propanol, Aceton, Dioxan oder Dimethylformamid, und in Gegenwart von Säurebindemitteln, wie z.B. Natrium- oder Kalium-hydroxid, Natrium- oder Kalium-carbonat, in entsprechende 2-Cyanamino-4-alkoxy-6-methyl- bzw. -4,6-dialkoxy-pyrimidine umgewandelt werden. Zur Vermeidung einer N-Alkylierung wird gegebenenfalls mit einem Acylierungsmittel, wie z.B. Acetanhydrid oder Acetylchlorid acyliert und nach der Alkylierung mit wässrigen Säuren oder Basen wieder entacyliert.

Die Halogenverbindungen der Formel (VII) sind bekannt (vgl. J. Chem. Soc. (C) 1966, 2031; Chem. Pharm. Bull. 11 (1963), 1382-1388; Arch. Pharm. 295 (1962), 649-657).

Die weiter als Ausgangsstoffe für die Verfahrensvariante 5 (a) zu verwendenden Aminoverbindungen der Formel (III) sind weitgehend bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. Chem. Pharm. Bull. 15 (1967), 345-349; Bull. Soc. Chem. France 1958, 664; Synthesis 1976, 682).

10 In Formel (III) hat R^4 vorzugsweise die gleiche Bedeutung, wie sie oben im Rahmen der Substituentendefinition der Formel (I) vorzugsweise angegeben ist und R^3 steht vorzugsweise für Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Hydroxy oder C_1-C_4 -Alkoxy substituiert ist], C_3-C_6 -Cycloalkyl, C_3-C_6 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkinyl oder Benzyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiert ist].

20 Insbesondere bevorzugt sind Ausgangsstoffe der Formel (III), in welcher R^4 die gleiche Bedeutung hat, wie sie oben im Rahmen der Substituentendefinition der Formel (I) als insbesondere bevorzugt angegeben ist und R^3 für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxy substituiertes C_1-C_4 -Alkyl, C_5-C_6 -Cycloalkyl, C_3-C_4 -Alkenyl, C_3-C_4 -Alkinyl oder Benzyl steht.

25 Aus Ausgangsstoffe der Formel (III) seien beispielsweise genannt:

Ammoniak, Methylamin, Ethylamin, n- und iso-Propylamin, n-, iso-, sec- und tert.-Butylamin, Cyclopentylamin,

- 40-
- Cyclohexylamin, Allylamin, Propargylamin, Benzylamin,
Anilin, 2-Fluor-, 3-Fluor- und 4-Fluor-anilin, 2-Chlor-,
3-Chlor- und 4-Chlor-anilin, 2-Brom-, 3-Brom- und
4-Brom-anilin, 2-Nitro-, 3-Nitro- und 4-Nitro-anilin,
5 2-Amino-, 3-Amino- und 4-Amino-benzonitril, 4-Amino-
benzolsulfonamid, ortho-, meta- und para-Kresol, ortho-,
meta- und para-Phenyldiamin, ortho-, meta- und para-
Toluidin, 2-Trifluormethyl-, 3-Trifluormethyl- und
4-Trifluormethyl-anilin, 2-Methoxy-, 3-Methoxy- und
10 4-Methoxy-anilin, 4-Trifluormethylthio-anilin, 2-Amino-
und 4-Amino-benzoësäuremethylester, Dimethylamin, Di-
ethylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Dibutylamin,
Dicyclopentylamin, Dicyclohexylamin, Diallylamin, Di-
propargylamin, Dibenzylamin, N-Methyl-anilin, O-Methyl-
15 hydroxylamin, O-Ethyl-hydroxylamin, O-Propylhydroxyl-
amin, O-Isopropylhydroxylamin, O-Butyl-hydroxylamin,
O-Isobutyl-hydroxylamin, O-Allyl-hydroxylamin, O-Prop-
argyl-hydroxylamin, O-Benzyl-hydroxylamin, N,O-Dimethyl-
hydroxylamin, Methylhydrazin, N,N-Dimethylhydrazin,
20 N,N'-Dimethylhydrazin, Ethylhydrazin, n- und iso-Propyl-
hydrazin sowie die Hydrochloride dieser Verbindungen,
Phenylhydrazin, Acethydrazid, Hydrazinoameisensäure-
methylester, Benzolsulfonsäurehydrazid und p-Toluolsul-
fonsäurehydrazid.
- 25 Die bei Verfahren (b) als Ausgangsstoffe zu verwendenden
Guanidin-Derivate sind durch die Formel (I) und den oben
unter (b) genannten Bedingungen allgemein definiert: In
dieser Formel - soweit sie die als Ausgangsstoffe für
Verfahren (b) zu verwendenden Guanidine betrifft - stehen
30 vorzugsweise

- R¹ für Wasserstoff,
R³ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Hydroxy oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist], C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl oder Benzyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiert ist],
5 M für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Cyano substituiert ist], C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl oder Benzyl und
10 R² und R⁴ haben vorzugsweise die gleichen Bedeutungen, wie sie oben im Rahmen der Substituentendefinition der Formel (I) vorzugsweise angegeben sind.

Als Ausgangsstoffe für die Verfahrensvariante (b) werden insbesondere die Guanidin-Derivate der Formel (I) bevorzugt, in welcher

- 15 R¹ für Wasserstoff steht,
R³ für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxy substituiertes Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₃-C₄-Alkinyl oder Benzyl steht,
20 M für Wasserstoff steht und
R² und R⁴ die gleichen Bedeutungen haben, wie sie oben im Rahmen der Substituentendefinition der Formel (I) als insbesondere bevorzugt angegeben sind.

25 Als Beispiele für Guanidin-Derivate der Formel (I), welche beim Herstellungsverfahren (b) als Ausgangsstoffe einzusetzen sind, seien genannt:

N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4-Methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4-Ethoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4-Propoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-,

N'-(4-Isopropoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4-Butoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4-Isobutoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-,
5 N'-(4,6-Dimethyl-s-triazin-2-yl)-, N'-(4-Methoxy-6-methyl-s-triazin-2-yl)-, N'-(4-Ethoxy-6-methyl-s-triazin-2-yl)-, N'-(4,6-Dimethoxy-s-triazin-2-yl)-, N'-Methyl-N'-(4-methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4,5,6-Trimethyl-pyrimidin-2-yl) und N'-(5-Chlor-4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-guanidin, -N'''-methylguanidin, -N'''-ethylguanidin, -N'''-propyl-guanidin, -N'''-isopropyl-guanidin,
10 -N'''-butyl-guanidin, -N'''-isobutyl-guanidin, -N'''-sec.-butyl-guanidin, -N'''-tert.-butyl-guanidin, -N'''-cyclopentyl-guanidin, -N'''-cyclohexyl-guanidin, -N'''-allylguanidin, -N'''-propargyl-guanidin, -N'''-benzyl-guanidin, -N'''-phenyl-guanidin, -N'''-(2-fluor-phenyl)-,
15 - (3-fluor-phenyl)- und -(4-fluor-phenyl)-guanidin, -N'''-(2-chlor-phenyl)-, -(3-chlor-phenyl)- und -(4-chlor-phenyl)-guanidin, -N'''-(2-brom-phenyl)-, -(3-brom-phenyl)- und -(4-brom-phenyl)-guanidin, -N'''-(2-nitro-phenyl)-,
20 -(3-nitro-phenyl)- und -(4-nitro-phenyl)-guanidin, -N'''-(2-aminophenyl)-, -(3-aminophenyl)- und -(4-amino-phenyl)-guanidin, -N'''-(2-cyano-phenyl)-, -(3-cyano-phenyl)- und -(4-cyano-phenyl)-guanidin, -N'''-(4-amino-sulfonyl-phenyl)-guanidin, -N'''-(2-hydroxy-phenyl)-,
25 -(3-hydroxy-phenyl)- und -(4-hydroxy-phenyl)-guanidin, -N'''-(2-methyl-phenyl)-, -(3-methyl-phenyl)- und -(4-methyl-phenyl)-guanidin, -N'''-(2-trifluormethyl-phenyl)-, -(3-trifluormethyl-phenyl)- und -(4-trifluormethyl-phenyl)-guanidin, -N'''-(2-methoxy-phenyl)-
30 -(3-methoxy-phenyl)- und -(4-methoxy-phenyl)-guanidin, -N'''-(2-trifluormethoxy-phenyl)- und -(4-trifluormethoxy-phenyl)-guanidin, -N'''-(4-trifluormethylthio-phenyl)-guanidin, -N'''-(2-methoxycarbonylphenyl)- und -(4-methoxycarbonyl-phenyl)-guanidin, -N'''-N'''-dimethyl-guanidin

din, -N'',N''-diethyl-guanidin, -N'',N''-dipropyl-guanidin, -N'',N''-diisopropyl-guanidin, -N'',N''-dibutyl-guanidin, -N'',N''-diisobutyl-guanidin, -N'',N''-dicyclo-pentyl-guanidin, -N'',N''-dicyclohexyl-guanidin, 5 -N'',N''-diallyl-guanidin, -N'',N''-dipropargyl-guanidin, -N'',N''-dibenzyl-guanidin, -N''-methyl-N''-phenyl-guanidin, -N''-methoxy-guanidin, -N''-ethoxy-guanidin, -N''-propoxy-guanidin, -N''-isopropoxy-guanidin, -N''-butoxy-guanidin, -N''-isobutoxy-guanidin, -N''-ally-10 oxy-guanidin, -N''-propargyloxy-guanidin, -N''-benzyl-oxy-guanidin, -N''-methyl-N''-methoxy-guanidin, -N''-methylamino-guanidin, -N''-dimethylamino-guanidin, -N''-methyl-N''-methylamino-guanidin, -N''-ethylamino-guanidin, -N''-propylamino-guanidin, -N''-isopropyl-15 amino-guanidin, -N''-morpholino-guanidin, -N''-acet-amino-guanidin, -N''-methoxycarbonylamino-guanidin, -N''-benzolsulfonylamino-guanidin und -N''-p-toluol-sulfonylamino-guanidin.

Die als Ausgangsstoffe für das Verfahren (b) zu verwen-20 denden Guanidin-Derivate der Formel (I) sind weitgehend noch nicht in der Literatur beschrieben und können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) hergestellt werden.

Die bei Verfahren (b) weiter als Ausgangsstoffe zu ver-25 wendenden Halogen-Schwefel-Verbindungen sind durch die Formeln (IV) und (V) allgemein definiert. In diesen Formeln haben m, n, R⁵ und R⁶ vorzugsweise bzw. insbesondere die gleichen Bedeutungen, wie sie oben im Rah-30 men der Substituentendefinition der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt angegeben sind. und X¹ und X² stehen vorzugsweise bzw. insbesondere bevorzugt für Chlor.

Als Ausgangsstoffe der Formeln (IV) und (V) seien genannt:

- 2-Chlor-, 2-Fluor-, 2-Brom-, 2-Nitro-, 2-Methyl-, 2-Methoxycarbonyl-, 2-Ethoxycarbonyl-, 2-Methoxy-, 2-Ethoxy-,
5 2-Phenyl-, 2-Trifluormethyl-, 2-Difluormethoxy-, 2-Trifluormethoxy-, 2-Phenoxy-, 2-Methyl-5-chlor-, 2,5-Dichlor- und 2-Chlor-5-trifluormethyl-benzolsulfonsäurechlorid sowie die entsprechenden Sulfensäure- und Sulfinsäure-chloride.
- 10 Die Halogen-Schwefel-Verbindungen der Formeln (IV) und (V) sind zum Teil bekannt (vgl. Chemistry Lett. 1978, 951; EP-PA 23 422, 35 893, 42 731, 44 808, 44 809, 51 466, 64 804 und 70 041; US-PS 2 929 820, 4 282 242 und 4 372 778; J.Org.Chem. 33 (1968), 2104).
- 15 Man erhält die Verbindungen der Formeln (IV) bzw. (V), in welcher m bzw. n für die Zahl 2 stehen in wesentlichen nach folgenden zwei Synthesemethoden:
- 20 (b¹) durch Umsetzung der entsprechenden Sulfonsäuren $R^5\text{-SO}_3\text{H}$ bzw. $R^6\text{-SO}_3\text{H}$ bzw. von deren Akalimetall- oder Erdalkalimetall-Salzen mit Halogenierungsmitteln, wie z.B. Phosphor(V)chlorid (Phosphorpentachlorid), Phosphorylchlorid (Phosphoroxychlorid), Thionylchlorid, Phosgen oder Benzotrichlorid, gegebenfalls in Gegenwart von Katalysatoren, wie z.B. Pyridin oder Dimethylformamid, und gegebenenfalls unter Verwendung von inerten Verdünnungsmitteln, wie z.B. Methylenchlorid, Chloroform, Acetonitril, Chlorbenzol und/oder Sulfolan bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und +100°C; nach Verdünnen mit Wasser können die Sul-
- 25
- 30

fonsäurechloride - soweit sie kristallin anfallen - durch Absaugen isoliert werden oder durch Extrahieren mit einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, wie z.B. Methylenchlorid, Diethylether oder Hexan, Waschen und Trocknen der Extrakte, Einengen und Umkristallisieren bzw. Destillieren gereinigt werden; oder auch

5 (b²) für den Fall, daß X¹ und X² für Chlor stehen und R⁵ bzw. R⁶ für einen aromatischen Rest stehen, auf an sich bekannte Weise (vgl. J.Org.Chem. 25 (1960), 10 1824; DE-OS 2 308 262 und EP-PA 59 241) durch Umsetzung entsprechender Aminoverbindungen R⁵-NH₂ bzw. R⁶-NH₂ mit Natriumnitrit und Salzsäure, gegebenenfalls in Gegenwart von Essigsäure, bei Temperaturen 15 zwischen -10°C und +20°C, vorzugsweise zwischen -5°C und +10°C, und anschließend (in situ) mit Schwefeldioxid oder einem Salz der schwefeligen Säure, wie z.B. Natriumsulfit oder Natriumhydrogensulfit in Gegenwart einer Kupferverbindung, wie z.B. Kupferchlorid oder Kupfersulfat, als Katalysator bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 60°C.

20 Die Aufarbeitung kann auf übliche Weise erfolgen: Bei Verdünnen mit Wasser fallen die Sulfonsäurechloride im allgemeinen kristallin an und können durch Absaugen isoliert werden. Sie können aber auch aus der wässrigen Dispersion mit einem mit Wasser praktisch nicht mischbaren Lösungsmittel, wie z.B. Methylenchlorid oder Diethylether, extrahiert, getrocknet und durch Vakuumdestillation gereinigt werden.

Die bei Verfahren (c) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Isothioharnstoffe sind durch die Formel (VI) definiert. In dieser Formel steht R⁵ vorzugsweise für C₁-C₄-Alkyl oder Benzyl, insbesondere für Methyl, und R¹, R² und M haben vorzugsweise bzw. insbesondere die gleichen Bedeutungen, wie sie oben im Rahmen der Substituentendefinition der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt angegeben sind.

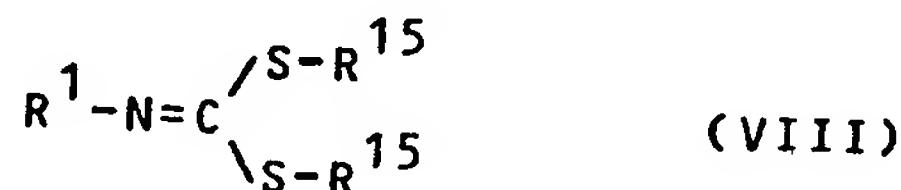
Als Beispiele für die Ausgangsstoffe der Formel (VI) seien genannt: N'-(4,6-Dimethoxy-s-triazin-2-yl)-, N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4-Methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4-Ethoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4-Propoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4-Isopropoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4-Butoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4-Isobutoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4,6-Dimethyl-s-triazin-2-yl)-, N'-(4-Methoxy-6-methyl-s-triazin-2-yl)-, N'-(4-Ethoxy-6-methyl-s-triazin-2-yl)-, N'-(4,5,6-Trimethyl-pyrimidin-2-yl)- und N'-(5-Chlor-4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-, -N'''-(2-fluor-benzolsulfonyl)-, -N'''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-, -N'''-(2-brom-benzolsulfonyl)-, -N'''-(2-nitro-benzolsulfonyl)-, -N'''-(2-methyl-benzolsulfonyl)-, -N'''-(2-methoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-, -N'''-(2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-, -N'''-(2-methoxy-benzolsulfonyl)-, -N'''-(2-phenyl-benzolsulfonyl)-, -N'''-(2-trifluormethyl-benzolsulfonyl)-, -N'''-(2-difluormethoxy-benzolsulfonyl)-, -N'''-(2-phenoxy-benzolsulfonyl)-, -N'''-(2-methyl-5-chlor-benzolsulfonyl)-, -N'''-(2,5-dichlor-benzolsulfonyl)- und -N'''-(2-chlor-5-trifluormethyl-benzolsulfonyl)-S-methyl-isothioharnstoff.

3334455

—47—

57.

Die Isothioharnstoffe der Formel (VI) sind zum Teil bekannt (vgl. EP-PA 5 986). man erhält diese Verbindungen auf an sich bekannte Weise durch Umsetzung von entsprechenden Isodithiocarbamidsäure-Derivaten der Formel
5 (VIII)



Welcher
R¹ und R¹⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben,
mit Amino-hetarenen der Formel (IX)



in welcher
M und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,
gegebenenfalls in Gegenwart einer starken, aber schwach
nucleophilen Base, wie z.B. Natriumhydrid, und gegebenen-
falls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B.
15 Tetrahydrofuran, Dioxan, 1,2-Dimethoxyethan, Dimethyl-
formamid oder Dimethylsulfoxid, bei Temperaturen zwi-
schen -20°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und
40°C. Die Aufarbeitung kann nach üblichen Methoden
20 durchgeführt werden, beispielsweise durch Verdünnen
mit Wasser und Ansäuern, z.B. mit Salzsäure, wonach
die kristallin anfallenden Produkte der Formel (VI)
durch Absaugen isoliert werden können.

25 Die als Zwischenprodukte benötigten Isodithiocarbonsäu-
re-Derivate sind durch die Formel (VIII) definiert. In
dieser Formel haben R¹ und R¹⁵ vorzugsweise bzw. insbe-

Le A 22 435

SAD ORIGINAL

sondere die gleichen Bedeutungen, wie sie oben im Rahmen der Substituentendefinitionen für Formel (I) bzw. (VI) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt angegeben sind.

- 5 Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (VIII) seien genannt: N-(2-Fluor-benzolsulfonyl)-, N-(2-Chlor-benzolsulfonyl)-, N-(2-Brom-benzolsulfonyl)-, N-(2-Nitro-benzolsulfonyl)-, N-(2-Methyl-benzolsulfonyl)-, N-(2-Methoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-, N-(2-Ethoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-, N-(2-Methoxy-benzolsulfonyl)-, N-(2-Ethoxy-benzolsulfonyl)-, N-(2-Phenyl-benzolsulfonyl)-, N-(2-Difluormethoxy-benzolsulfonyl)-, N-(2-Trifluormethoxy-benzolsulfonyl)-, N-(2-Phenoxy-benzolsulfonyl)-, N-(2-Methyl-5-chlor-benzolsulfonyl)-, N-(2,5-Dichlor-benzolsulfonyl)- und N-(2-Chlor-5-trifluormethyl-benzolsulfonyl)-S',S''-dimethyl-isodithiocarbamidsäureester.

Die Isodithiocarbamidsäure-Derivate der Formel (VIII) sind weitgehend noch nicht in der Literatur beschrieben. Man erhält diese Verbindungen auf an sich bekannte Weise (vgl. Chem. Ber. 99 (1966), 2885) durch Umsetzung von Aminoverbindungen der Formel (X)



in welcher

25 R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart einer starken Base, wie z.B. Natriumhydroxid, und gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, wie z.B. Wasser und Dimeth-

ylformamid, bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C, und anschließende Umsetzung (in situ) mit einem Alkylierungsmittel der Formel (XI)

5

 $\text{Hal}^2-\text{R}^{15}$

(XI)

in welcher

R^{15} die oben angegebene Bedeutung hat und
 Hal^2 für Chlor, Brom oder Iod steht,

bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

Die nach Verdünnen mit Wasser kristallin anfallenden Produkte der Formel (VIII) können durch Absaugen isoliert werden.

In Formel (X) hat R^1 vorzugsweise bzw. insbesondere die gleiche Bedeutung, wie sie oben im Rahmen der Substituentendefinition für Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt angegeben ist.

Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (X) seien genannt: 2-Fluor-, 2-Chlor-, 2-Brom-, 2-Nitro-, 2-Methyl-, 2-Methoxycarbony-, 2-Ethoxycarbonyl-, 2-Methoxy-, 2-Ethoxy-, 2-Phenyl-, 2-Difluormethoxy-, 2-Trifluormethoxy-, 2-Phenoxy-, 2-Methyl-5-chlor-, 2,5-Dichlor- und 2-Chlor-5-trifluormethyl-benzolsulfonsäureamid.

Die Aminoverbindungen der Formel (X) sind zum Teil bekannt (vgl. EP-PA 23 422, 30 140, 35 893, 44 807, 44 808, 44 809, 51 466, 64 804, 70 041 und 70 802; US-PS 4 372 778).

Man erhält diese Verbindungen auf an sich bekannte Weise durch Umsetzung entsprechender Chlorverbindungen R^1 -Cl mit Ammoniak, gegebenenfalls unter Verwendung inerter Verdünnungsmittel, wie z.B. Diethylether oder Tetrahydrofuran, bei Temperaturen zwischen -20°C und $+100^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C . Die hierbei kristallin anfallenden Produkte der Formel (X) können durch Absaugen isoliert werden.

Beispiele für geeignete Vorprodukte der Formel R^1 -Cl und Herstellungsmethoden hierfür sind oben bei der Beschreibung der Ausgangsstoffe für Verfahren (b) aufgeführt.

In Formel (XI) steht R^1 vorzugsweise für C_1 - C_4 -Allyl oder Benzyl, insbesondere für Methyl und Hal^2 für Chlor, 15 Brom oder Iod.

Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (XI) seien genannt: Methylchlorid, Methylbromid, Methyliodid, Ethylchlorid, Ethylbromid und Ethyliodid sowie Benzylchlorid und Benzylbromid.

20 Die Verbindungen der Formel (XI) sind bekannt.

Die weiter als Zwischenprodukte zu verwendenden Amino-hetarene sind durch die Formel (IX) definiert. In dieser Formel steht vorzugsweise bzw. insbesondere R^2 für die gleichen Reste, wie sie im Rahmen der Substituentendefinition für Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt angegeben sind und M steht vorzugsweise für Wasserstoff, Natrium, Kalium, ein Magnesium- oder Calciumäquivalent insbesondere Wasserstoff.

Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (IX) seien genannt : 4,6-Dimethyl-, 4,5,6-Trimethyl-, 5-Chlor-4,6-dimethyl-, 4-Methoxy-6-methyl-, 4-Ethoxy-6-methyl-, 4-Propoxy-6-methyl-, 4-Isopropoxy-6-methyl-, 4-Butoxy-5-methyl-, 4-Isobutoxy-6-methyl- und 4,6-Dimethoxy-2-amino-pyrimidin sowie 4,6-Dimethyl-, 4-Methoxy-6-methyl-, 4-Ethoxy-6-methyl- und 4,6-Dimethoxy-2-amino-s-triazin.

Die Verbindungen der Formel (IX) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. Chem.Pharm.Bull. 11 (1963), 1382-1388; US-PS 4 299 960).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Aminoverbindungen sind durch die Formel (III) definiert. Die bevorzugten bzw. 15 besonders bevorzugten Bedeutungen der Formel (III) sind oben im Rahmen der Beschreibung der Ausgangsstoffe für Verfahren (a) aufgeführt.

Die bei Verfahren (d) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Guanidin-Derivate sind durch die Formel (I) und die oben-20 unter (d) genannten Bedingungen allgemein definiert.

In Formel (I) - soweit sie die als Ausgangsstoffe für Verfahren (d) zu verwendenden Guanidin-Derivate betrifft - stehen R^1 bzw. R^3 vorzugsweise für die Reste $-S(O)_m-R^5$ bzw. $-S(O)_n-R^6$, worin m und n sowie R^5 und R^6 vorzugsweise bzw. insbesondere die gleichen Bedeutungen haben, wie sie oben im Rahmen der Substituentendefinition für Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt angegeben sind; ferner haben R^2 , R^4 und M vorzugsweise bzw. 25

insbesondere die gleichen Bedeutungen, wie sie oben im Rahmen der Substituentendefinition für Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt angegeben sind.

5 Als Beispiele für die als Ausgangsstoffe in Verfahren (d) zu verwendenden Verbindungen der Formel (I) seien genannt: $N'-(4,6\text{-Dimethyl-pyrimidin-2-yl})-N''\text{-methoxy-}$
 $N''',N''''\text{-bis-(2-chlor-benzolsulfonyl)-, }-N''',N''''\text{-bis-}$
 $(2\text{-brom-benzolsulfonyl)-, }-N''',N''''\text{-bis-(2-fluor-ben-}$
10 $zolsulfonyl)-, -N''',N''''\text{-bis-(2-methoxy-benzolsulfonyl)-, }-N''',N''''\text{-bis-(2-methyl-benzolsulfonyl)- und }$
 $-N''',N''''\text{-bis-(2-methoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-guanidin.}$

Die als Ausgangsstoffe für Verfahren (d) zu verwendenden Guanidin-Derivate der Formel (I) sind noch nicht in der Literatur beschrieben. Sie können nach dem oben unter (b) beschriebenen Herstellungsverfahren erhalten werden.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Aminoverbindungen sind durch die Formel (III) definiert. Die bevorzugten bzw. 20 besonders bevorzugten Bedeutungen von R^3 und R^4 sowie Beispiele für Verbindungen der Formel (III) sind oben im Rahmen der Beschreibung der Ausgangsstoffe für Verfahren (a) aufgeführt.

Die bei Verfahren (e) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Guanidin-Derivate sind durch die Formel (I) und die oben unter (c) genannten Bedingungen definiert. In Formel (I) - soweit sie die als Ausgangsstoffe für Verfahren (e) zu verwendenden Guanidin-Derivate betrifft - steht M für Wasserstoff und die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 haben

vorzugsweise bzw. insbesondere die gleichen Bedeutungen, wie sie oben im Rahmen der Substituentendefinition für Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt angegeben sind.

5. Als Beispiele für die als Ausgangsstoffe in Verfahren (e) zu verwendenden Verbindungen der Formel (I) seien genannt: N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N'''-methoxy-N'',N'''-bis-(2-fluor-benzolsulfonyl)-, -N'',N'''-bis-(2-chlor-benzolsulfonyl)-, -N'',N'''-bis-(2-brom-benzolsulfonyl)-, -N'',N'''-bis-(2-methoxy-benzolsulfonyl)-, -N'',N'''-bis-(2-methyl-benzolsulfonyl)- und -N'',N'''-bis-(2-methoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-guanidin sowie N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N'''-methoxy-N''-(2-fluor-benzolsulfonyl)-, -N''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-, -N''-(2-brom-benzolsulfonyl)-, -N''-(2-methyl-benzolsulfonyl)-, -N''-(2-methoxy-benzolsulfonyl)- und -N''-(2-methoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-guanidin.

Die als Ausgangsstoffe für Verfahren (e) zu verwendenden Guanidin-Derivate der Formel (I) sind noch nicht in der Literatur beschrieben. Sie können nach den oben unter (a), (b), (c) und (d) beschriebenen Herstellungsverfahren erhalten werden.

- Als Beispiele für die bei Verfahren (e) zu verwendenden Metallhydroxide, -hydride, -alkanolate bzw. metallorganischen Verbindungen seien genannt: Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium- und Calcium-hydroxid, Lithium-, Natrium- und Calcium-hydrid, Natrium-methanolat und -ethanolat, Kalium-methanolat, -ethanolat und Kalium-tert.-butanolat sowie Butyllithium und Isopropylmagnesiumchlorid.

Als Beispiele für die gegebenenfalls bei Verfahren (e) zu verwendenden Amine seien genannt: Isopropylamin, Di-isopropylamin, Isobutylamin, sec.-Butylamin, tert.-Butylamin, Diisobutylamin, Trimethylamin, Triethylamin,
5 Dibenzylamin und Ethyl-diisopropylamin.

Die bei Verfahren (f) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Guanidin-Derivate sind durch die Formel (I) definiert. In Formel (I) haben R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und M vorzugsweise bzw. insbesondere die gleichen Bedeutungen, wie sie oben 10 im Rahmen der Substituentendefinition für Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt angegeben sind. Beispiele für Verbindungen der Formel (I), welche auch bei Verfahren (f) als Ausgangsstoffe verwendet werden können, sind oben im Rahmen der Beschreibung der Aus- 15 gangsstoffe für Verfahren (e) aufgeführt.

Bei Verfahren (f) werden starke Säuren als Ausgangsstoffe eingesetzt. Vorzugsweise sind dies Halogenwasserstoffsäuren, wie Hydrogenfluorid, Hydrogenchlorid, Hydrogenbromid und Hydrogeniodid, weiter Schwefelsäure und 20 Phosphorsäure oder gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituierte Alkansulfonsäuren mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Methansulfonsäure, Ethansulfonsäure, Chlormethansulfonsäure, 2-Chlorethansulfonsäure und Trifluormethansulfonsäure, ferner Benzolsulfonsäure, 25 p-Toluolsulfonsäure, Naphthalin-1-sulfonsäure, Naphthalin-2-sulfonsäure, Naphthalin-1,4-, -1,5-, -1,6-, -2,6- und -2,7-disulfonsäure. Insbesondere bevorzugt sind Salzsäure (Hydrogenchlorid), Schwefelsäure, Benzolsulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure.

Verfahren (a) wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als solche kommen praktisch alle inerten organischen Solventien in Betracht. Besonders geeignet sind Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, n- und iso-Propanol, n-, iso-, sec- und tert.-Butanol. Ethanol wird als Lösungsmittel besonders bevorzugt.

Als Säureakzeptoren können praktisch alle üblicherweise verwendbaren Säurebindemittel eingesetzt werden. Hierzu gehören insbesondere Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, Alkalimetall- und Erdalkalimetall-carbonate, (gegebenenfalls wässriges) Ammoniak, ferner aliphatische, aromatische oder heterocyclische Amine, wie Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan und Diazabicycloundecen (DBU).

Die Reaktionstemperatur kann bei Verfahren (a) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 120°C. Verfahren (a) wird im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) setzt man je Mol Cyanoverbindung der Formel (II) im allgemeinen zwischen 0,5 und 5 Mol, vorzugsweise zwischen 1 und 3 Mol Aminoverbindung der Formel (III) oder deren Hydrochlorid ein.

Die Ausgangsstoffe der Formeln (II) und (III) und gegebenenfalls die Verdünnungsmittel werden im allgemeinen bei Raumtemperatur oder unter leichter Außenkühlung

zusammengegeben und das Reaktionsgemisch wird gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur bis zum Reaktionsende geführt.

Die Aufarbeitung und Isolierung der neuen Verbindungen der Formel (I) erfolgt nach üblichen Methoden: Man verdünnt - gegebenenfalls nach Abkühlen und gegebenenfalls nach Filtration - die Lösung mit Wasser oder man engt im Vakuum ein und löst den Rückstand in Wasser und stellt gegebenenfalls - gegebenenfalls nach Filtration - durch Zugabe eines der oben genannten Säureakzeptoren auf einen schwach alkalischen pH-Wert ein. Die Produkte der Formel (I) fallen hierbei kristallin an und können durch Absaugen isoliert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (b) zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel (I) wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt.

Als solche kommen praktisch alle inerten organischen, vorzugsweise jedoch aprotisch polare Solventien in Betracht. Hierzu gehören gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Methylenchlorid, Chloroform, Toluol und Chlorbenzol, Nitrile, wie z.B. Acetonitril und Propionsäurenitril, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Hexamethylphosphorsäuretriamid, 1,2-Dimethoxyethan, Pyridin und 2-Methyl-5-ethyl-pyridin.

Als Säureakzeptoren können bei Verfahren (b) praktisch alle üblicherweise verwendeten Säurebindemittel eingesetzt werden. Hierzu gehören insbesondere Alkalimetall- und Erdalkalimetall-hydroxide, Alkalimetall- und Erdalkalimetall-hydride, metallorganische Verbindungen,

wie Butyllithium, ferner aliphatische, aromatische oder heterocyclische Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Diazabicyclo-octan (DABCO), Diazabicycloundecen (DBU), Pyridin und 5 2-Methyl-5-ethyl-pyridin.

- Die Reaktionstemperaturen können bei Verfahren (b) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -80°C und +100°C, vorzugsweise zwischen -30°C und +50°C. Das erfindungsgemäße 10. Verfahren (b) wird im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) setzt man je Mol Guanidin-Zwischenprodukt der Formel (I) im allgemeinen zwischen 0,5 und 5 Mol, vorzugsweise 15 zwischen 1 und 3 Mol Halogen-Schwefel-Verbindung der Formel (IV) bzw. (V) ein.

Die Reaktionskomponenten werden gewöhnlich bei Raumtemperatur oder unter Außenkühlung zusammengegeben und das Reaktionsgemisch wird bis zum Reaktionsende gerührt.

20. Die Aufarbeitung und Isolierung der neuen Verbindungen erfolgt nach üblichen Methoden : Gegebenenfalls nach Abdestillieren flüchtiger Komponenten wird mit Wasser und einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, wie z.B. Methylenechlorid, Chloroform oder Toluol, geschüttelt, die organische Phase mit Wasser gewaschen, getrocknet, filtriert und eingeengt. Die im Rückstand verbleibenden Produkte der Formel (I) werden durch Digieren mit organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Diethylether, Essigester, Ethanol oder Isopropanol zur 25 Kristallisation gebracht und gegebenenfalls durch Umkristallisieren gereinigt.
- 30

Das erfindungsgemäße Verfahren (c) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als solche kommen praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören insbesondere gegebenenfalls chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Chloro-

5 form, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol, Xylol, Chlorbenzol und 1,2-Dichlorbenzol, Ether, wie z.B. Diisopropyl- und Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, 1,2-Dimethoxy-

10 ethan und Diglycoldimethylether (Diglyme), Nitrile, wie z.B. Acetonitril und Propionsäurenitril, sowie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

Als Säureakzeptoren können bei Verfahren (c) Säurebindemittel eingesetzt werden, welche in ihren nucleophilen Eigenschaften nicht nennenswert mit den Aminoverbindungen der Formel (III) konkurrieren. Als solche seien

Alkalimetall- und Erdalkalimetall-carbonate, wie z.B. Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, tertiäre Amine, wie z.B. Triethylamin, N,N-Dimethylanilin und N,N-Dimethylbenzylamin, sowie Stickstoffheterocyclen, wie z.B. Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO) und Diazabicycloundecen (DBU) genannt.

25 Die Reaktionstemperatur kann bei Verfahren (c) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0°C und 200°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 120°C. Verfahren (c) wird im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt.

30 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) setzt man je Mol Isothioharnstoff der Formel (VI) im allgemeinen zwischen 1 und 5 Mol, vorzugsweise zwischen

1 und 3 Mol Aminoverbindung der Formel (III) oder deren Hydrochlorid ein.

Im allgemeinen werden die Isothioharnstoffe der Formel (VI) und das Verdünnungsmittel bei Raumtemperatur vor-
5 gelegt und die Aminoverbindungen der Formel (III) bzw. deren Hydrochloride und geeignete Säureakzeptoren zudos-
siert. Das Reaktionsgemisch wird dann im allgemeinen bei erhöhter Temperatur bis zum Reaktionsende gerührt.
Die Produkte der Formel (I) fallen gewöhnlich beim Ab-
10 kühlen in kristalliner Form an und können durch Absäu-
gen isoliert werden. Soweit die Produkte der Formel (I)
als Ammoniumsalze anfallen, können daraus nach Auflösen
in Wasser durch Ansäuern, z.B. mit Salzsäure oder Schwei-
felsäure die korrespondierenden Säuren (M=H) hergestellt.
15 werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (d) wird vorzugsweise un-
ter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als
solche kommen praktisch alle inerten organischen Lö-
sungsmittel und gegebenenfalls zusätzlich auch Wasser
20 in Betracht. Hierzu gehören insbesondere Alkohole, wie
Methanol, Ethanol, n- und iso-Propanol, Ether, wie Te-
trahydrofuran, Dioxan und 1,2-Dimethoxyethan; Ester,
wie Essigsäuremethylester und -ethylester, Nitrile, wie
z.B. Acetonitril oder Propionsäurenitril, sowie Dime-
25 thylformamid und Wasser.

Als Säureakzeptoren können bei Verfahren (d) Säurebin-
demittel eingesetzt werden, welche in ihren nucleo-
philen Eigenschaften nicht nennenswert mit den Amino-
verbindungen der Formel (III) konkurrieren.

Als solche seien Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbo-
nate, wie z.B. Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, ter-
tiäre Amine, wie z.B. Triethylamin, N,N-Dimethylanilin
und N,N-Dimethylbenzylamin, sowie Stickstoffheterocyclen,
5 wie z.B. Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO) und Diazabi-
cycloundecen (DBU) genannt.

Die Reaktionstemperatur kann bei Verfahren (d) innerhalb
eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen
arbeitet man zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwi-
10 schen 10°C und 100°C. Verfahren (d) wird im allgemeinen
bei Normaldruck durchgeführt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d)
setzt man je Mol Guanidin-Zwischenprodukt der Formel (I)
im allgemeinen zwischen 1 und 10 Mol, vorzugsweise zwi-
15 schen 2 und 5 Mol Aminoverbindung der Formel (III) oder
deren Hydrochlorid ein.

Im allgemeinen werden die Guanidin-Derivate der Formel
(I) und das Verdünnungsmittel bei Raumtemperatur oder
unter leichtem Kühlen vorgelegt und die Aminoverbindung
20 der Formel (III) bzw. deren Hydrochlorid und geeignete
Säureakzeptoren zudosiert. Das Reaktionsgemisch wird
dann im allgemeinen bei Raumtemperatur oder erhöhter
Temperatur bis zum Reaktionsende gerührt.

Die Aufarbeitung kann nach üblichen Methoden durchge-
25 führt werden. Soweit die Produkte der Formel (I) aus dem
Reaktionsgemisch kristallin anfallen, können sie durch
Absaugen isoliert werden. Andernfalls wird - gegebenen-
falls nach Einengen - mit Wasser verdünnt und mit einem

mit Wasser praktisch nicht mischbaren Lösungsmittel, wie z.B. Methylenchlorid, extrahiert. Durch Waschen der Extraktionslösung mit Wasser, Trocknen, Filtrieren, Einen-
5 gen des Filtrats und Umkristallisieren des Rückstandes können die Produkte der Formel (I) in reiner Form erhalten werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (e) wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als solche kommen praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören insbesondere Alkohole, wie z.B. Ethanol, n- und iso-Propanol, Ether, wie z.B. Tetrahydrofuran, Dioxan und 1,2-Dimethoxyethan, Ester, wie z.B. Essigsäuremethylester und -ethylester sowie Nitrite, wie z.B. Acetonitril.

15 Die Reaktionstemperatur kann bei Verfahren (e) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -20°C und +50°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 30°C. Verfahren (e) wird im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt.

20 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) setzt man je Mol Guanidin-Derivat der Formel (I) im allgemeinen zwischen 0,9 und 1,2 Mol, vorzugsweise zwischen 0,95 und 1,1 Mol Metallverbindung bzw. Amin ein.

25 Im allgemeinen werden die Guanidin-Derivate der Formel (I) und das Verdünnungsmittel vorgelegt und - gegebenenfalls unter leichter Außenkühlung - die Metallverbindung bzw. das Amin - gegebenenfalls im Verdünnungsmittel gelöst - zudosiert. Das Reaktionsgemisch wird bis zum Reaktionsende gerührt. Die salzartigen Produkte der Formel

(I) fallen im allgemeinen kristallin an und können durch Absaugen isoliert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (f) wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt.

- 5 Als solche kommen praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzugehören insbesondere Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- und iso-Propanol, Ether, wie Tetrahydrofuran, Dioxan und 1,2-Dimethoxyethan, sowie Ester, wie Essigsäuremethylester und -ethylester.

Soweit die als Ausgangsstoffe verwendeten Säuren in wässriger Lösung eingesetzt werden, kann vorteilhaft auch Essigsäureanhydrid als Verdünnungsmittel verwendet werden.

- 15 Die Reaktionstemperatur kann bei Verfahren (f) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -20°C und +50°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 30°C. Verfahren (f) wird im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt.
- 20 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) setzt man je Mol Guanidin-Derivat der Formel (I) im allgemeinen zwischen 1 und 10 Mol, vorzugsweise zwischen 1,5 und 5 Mol einer starken Säure ein.

- 25 Im allgemeinen werden die Guanidin-Derivate der Formel (I) und das Verdünnungsmittel vorgelegt und - gegebenenfalls unter leichter Außenkühlung - die starke Säure zudosiert. Das Reaktionsgemisch wird bis zum Reaktionsende gerührt. Die 1 : 1 - Addukte fallen im allgemeinen kristallin an und können durch Absaugen isoliert werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe beeinflussen das Pflanzenwachstum und können deshalb als Defoliants, Desiccants Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel, aber auch als Pflanzenwachstumsregulatoren verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive bizide oder als Pflanzenwachstumsregulatoren wirken, hängt wesentlich von der angewendeten Menge ab.

10. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galopsis, Papaver, Centaurea.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, 20 Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, 25 Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst-, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe greifen auch in den Metabolismus der Pflanzen ein und können deshalb wie bereits angegeben unter bestimmten Voraussetzungen als Wachstumsregulatoren eingesetzt werden.

- 5 Für die Wirkungsweise von Pflanzenwachstumsregulatoren gilt nach der bisherigen Erfahrung, daß ein Wirkstoff auch mehrere verschiedenartige Wirkungen auf Pflanzen ausüben kann. Die Wirkungen der Stoffe hängen im wesentlichen ab von dem Zeitpunkt der Anwendung bezogen auf
- 10 das Entwicklungsstadium der Pflanze sowie von den auf die Pflanzen oder ihre Umgebung ausgebrachten Wirkstoffmengen und von der Art der Applikation. In jedem Fall sollen Wachstumsregulatoren die Kulturpflanzen in bestimmter gewünschter Weise beeinflussen.
- 15 Pflanzenwuchsregulierende Stoffe können zum Beispiel zur Hemmung des vegetativen Wachstums der Pflanzen eingesetzt werden. Eine derartige Wuchshemmung ist unter anderem bei Gräsern von wirtschaftlichem Interesse, denn dadurch kann die Häufigkeit der Grasschnitte in Zier-
- 20 gärten, Park- und Sportanlagen, an Straßenrändern, auf Flughäfen oder in Obstplantagen reduziert werden. Von Bedeutung ist auch die Hemmung des Wuchses von krautigen und holzigen Pflanzen an Straßenrändern und in der Nähe von Pipelines oder Überlandleitungen oder ganz allgemein in Bereichen, in denen ein starker Zuwachs der Pflanzen unerwünscht ist.
- 25

Wichtig ist auch die Anwendung von Wachstumsregulatoren zur Hemmung des Längenwachstums von Getreide. Hierdurch

wird die Gefahr des Umknickens ("Lagerns") der Pflanzen vor der Ernte verringert oder vollkommen beseitigt.

Außerdem können Wachstumsregulatoren bei Getreide eine Halmverstärkung hervorrufen, die ebenfalls dem Lagern entgegenwirkt. Die Anwendung von Wachstumsregulatoren zur Halmverkürzung und Halmverstärkung erlaubt es, höhere Düngermengen auszubringen, um den Ertrag zu steigern, ohne daß die Gefahr besteht, daß das Getreide lagert.

10 Eine Hemmung des vegetativen Wachstums ermöglicht bei vielen Kulturpflanzen eine dichtere Anpflanzung, so daß Mehrerträge bezogen auf die Bodenfläche erzielt werden können. Ein Vorteil der so erzielten kleineren Pflanzen ist auch, daß die Kultur leichter bearbeitet und beerntet werden kann.

15 Eine Hemmung des vegetativen Wachstums der Pflanzen kann auch dadurch zu Ertragssteigerungen führen, daß die Nährstoffe und Assimilate in stärkerem Maße der Blüten- und Fruchtbildung zugute kommen als den vegetativen Pflanzenteilen.

20 Mit Wachstumsregulatoren läßt sich häufig auch eine Förderung des vegetativen Wachstums erzielen. Dies ist von großem Nutzen, wenn die vegetativen Pflanzenteile geerntet werden. Eine Förderung des vegetativen Wachstums kann aber auch gleichzeitig zu einer Förderung des generativen Wachstums führen, dadurch daß mehr Assimilate gebildet werden, so daß mehr oder größere Früchte entstehen.

Ertragssteigerungen können in manchen Fällen durch einen Eingriff in den pflanzlichen Stoffwechsel erreicht werden, ohne daß sich Änderungen des vegetativen Wachstums bemerkbar machen. Ferner kann mit Wachstumsregulatoren 5 eine Veränderung der Zusammensetzung der Pflanzen erreicht werden, was wiederum zu einer Qualitätsverbesserung der Ernteprodukte führen kann. So ist es beispielsweise möglich, den Gehalt an Zucker in Zuckerrüben, Zuckerrohr, Ananas sowie in Zitrusfrüchten zu erhöhen oder den Proteingehalt in Soja oder Getreide zu steigern. Auch ist 10 es beispielsweise möglich, den Abbau erwünschter Inhaltsstoffe, wie z.B. Zucker in Zuckerrüben oder Zuckerrohr, mit Wachstumsregulatoren vor oder nach der Ernte zu 15 hemmen. Außerdem läßt sich die Produktion oder der Abfluß von sekundären Pflanzeninhaltsstoffen positiv beeinflussen. Als Beispiel sei die Stimulierung des Latexflusses bei Gummibäumen genannt.

Unter dem Einfluß von Wachstumsregulatoren kann es zur 20 Ausbildung parthenokarper Früchte kommen. Ferner kann das Geschlecht der Blüten beeinflußt werden. Auch kann eine Sterilität des Pollens erzeugt werden, was bei der Züchtung und Herstellung von Hybridsaatgut eine 25 große Bedeutung hat.

Durch den Einsatz von Wachstumsregulatoren läßt sich 25 die Verzweigung der Pflanzen steuern. Einerseits kann durch Brechen der Apikaldominanz die Entwicklung von Seitentrieben gefördert werden, was besonders im Zierpflanzenbau auch in Verbindung mit einer Wuchshemmung

sehr erwünscht sein kann. Andererseits ist es aber auch möglich, das Wachstum der Seitentriebe zu hemmen. Für diese Wirkung besteht z.B. großes Interesse im Tabakanbau oder bei der Anpflanzung von Tomaten.

- 5 Unter dem Einfluß von Wachstumsregulatoren kann der Blattbestand der Pflanzen so gesteuert werden, daß ein Entblättern der Pflanzen zu einem gewünschten Zeitpunkt erreicht wird. Eine derartige Entlaubung spielt bei der mechanischen Beerntung der Baumwolle eine große Rolle, ist aber auch in anderen Kulturen wie z.B. im Weinbau zur Erleichterung der Ernte von Interesse. Eine Entlaubung der Pflanzen kann auch vorgenommen werden, um die Transpiration der Pflanzen vor dem Verpflanzen herabzusetzen.
10. 15. Ebenso läßt sich mit Wachstumsregulatoren der Fruchtfall steuern. Einerseits kann ein vorzeitiger Fruchtfall verhindert werden. Andererseits kann aber auch der Fruchtfall oder sogar das Abfallen der Blüten bis zu einem gewünschten Maße gefördert werden ("Ausdünnung"), um die Alternanz zu brechen. Unter Alternanz versteht man die Eigenart einiger Obstarten, endogen bedingt von Jahr zu Jahr sehr unterschiedliche Erträge zu bringen. Schließlich ist es möglich, mit Wachstumsregulatoren zum Zeitpunkt der Ernte die zum Ablösen der Früchte erforderlichen Kräfte zu reduzieren, um eine mechanische Beerntung zu ermöglichen oder eine manuelle Beerntung zu erleichtern.

Mit Wachstumsregulatoren läßt sich ferner eine Beschleunigung oder auch Verzögerung der Reife des Erntegutes vor oder nach der Ernte erreichen. Dieses ist von besonderem Vorteil, weil sich dadurch eine optimale Anpassung an die Bedürfnisse des Marktes herbeiführen läßt. Weiterhin können Wachstumsregulatoren in manchen Fällen die Fruchtausfärbung verbessern. Darüber hinaus kann mit Wachstumsregulatoren auch eine zeitliche Konzentrierung der Reife erzielt werden. Damit werden die Voraussetzungen dafür geschaffen, daß z.B. bei Tabak, Tomaten oder Kaffee eine vollständige mechanische oder manuelle Beerntung in einem Arbeitsgang vorgenommen werden kann.

Durch Anwendung von Wachstumsregulatoren kann ferner die Samen- oder Knospenruhe der Pflanzen beeinflußt werden, so daß die Pflanzen, wie z. B. Ananas oder Zierpflanzen in Gärtnereien, zu einem Zeitpunkt keimen, austreiben oder blühen, an dem sie normalerweise hierzu keine Bereitschaft zeigen. Eine Verzögerung des Austriebes von Knospen oder der Keimung von Samen mit Hilfe von Wachstumsregulatoren kann in frostgefährdeten Gebieten erwünscht sein, um Schädigungen durch Spätfröste zu vermeiden.

Schließlich kann mit Wachstumsregulatoren eine Resistenz der Pflanzen gegen Frost, Trockenheit oder hohen Salzgehalt des Bodens induziert werden. Hierdurch wird die Kultivierung von Pflanzen in Gebieten möglich, die hierzu normalerweise ungeeignet sind.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Formulierungen.

5 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder Schaumerzeugenden Mitteln.

10 Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylool, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenechlorid,

15 aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen

20 sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie

25

- Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnusschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycol-ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.
- 20 Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat.
- 25 Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalo-cyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

5 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in den Formulierungen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen, wie Fungizide, Insektizide, Akarizide und Herbizide; sowie in Mischungen mit Düngemitteln und anderen Wachstumsregulatoren.

10 Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide wie z.B. 1-Amino-6-ethylthio-3-(2,2-dimethylpropyl)-1,3,5-triazin-2,4(1H,3H)-dion oder N-(2-Benzthiazolyl)-N,N'-dimethyl-harnstoff zur Unkrautbekämpfung in Getreide; 4-Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on zur Unkrautbekämpfung in Zuckerrüben und 4-Amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on zur Unkrautbekämpfung in Sojabohnen, in Frage. Einige Mischungen zeigen überraschenderweise auch synergistische Wirkung.

20 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, emulgierbare Konzentrate, Emulsionen, Schäume, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate, angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden.

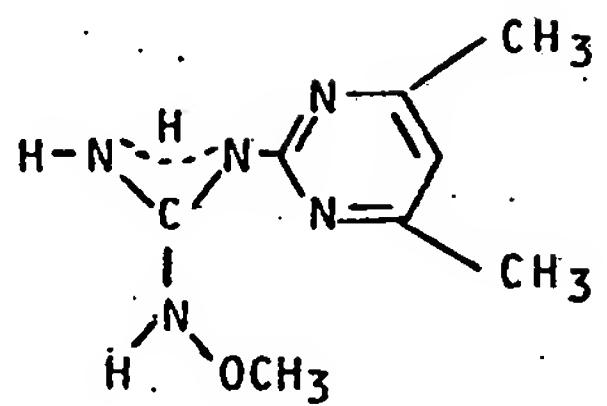
Die Anwendung wird vorzugsweise vor dem Auflaufen der Pflanzen, also im pre-emergence-Verfahren, vorgenommen.

5 Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die aufgewandte Wirkstoffmenge kann in größeren Bereichen schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandsmengen zwischen 0,001 und 10 kg Wirkstoff pro ha, vorzugsweise zwischen 0,01 und 5 kg/ha.

10 Für die Anwendungszeit gilt, daß die Anwendung der Wachstumsregulatoren in einem bevorzugten Zeitraum vorgenommen wird, dessen genaue Abgrenzung sich nach den klimatischen und vegetativen Gegebenheiten richtet.

15 Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung.

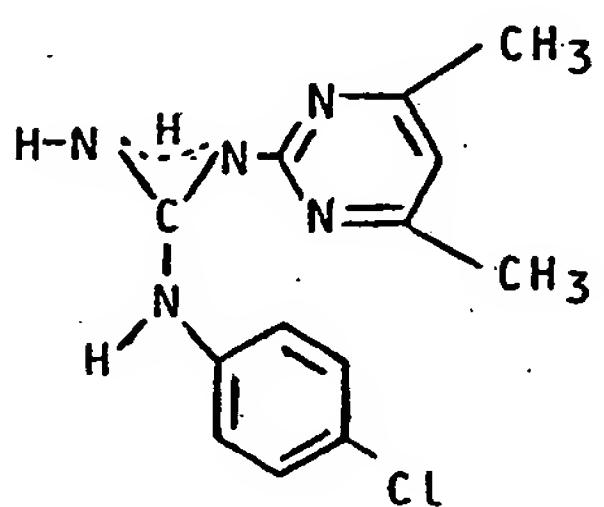
Herstellungsbeispiele :Beispiel 1 :

(Verfahren a)

- 5 Eine Mischung aus 109 g (0,67 Mol) O-Methylhydroxylamin-Hydrochlorid, 99 g (0,67 Mol) 2-Cyanamino-4,6-dimethyl-pyrimidin und 600 ml Ethanol wird 7 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wird der Alkohol im Wasserstrahlvakuum abdestilliert, der Rückstand in heißem Wasser gelöst und diese Lösung zu 100 ml konzentriertem Ammoniak gegeben. Das auskristallisierte Produkt wird abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert.
- 10

Man erhält 71,8 g (55 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-guanidin vom Schmelzpunkt 134°C bis 136°C.

15

Beispiel 2 :

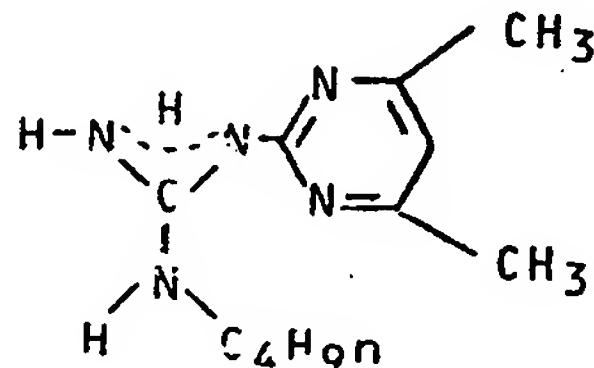
(Verfahren a)

- 20 Eine Mischung aus 7,7 g (0,06 Mol) 4-Chloranilin-Hydrochlorid, 7,4 g (0,05 Mol) 2-Cyanamino-4,6-dimethyl-pyrimidin und 150 ml Ethanol wird 15 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktions-

gemisch mit 150 ml Wasser verdünnt und mit 2 n Natronlauge alkalisch gestellt. Das auskristallisierte Produkt wird abgesaugt.

5 Man erhält 8,3 g (60 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-(4-chlorphenyl)-guanidin vom Schmelzpunkt 203°C.

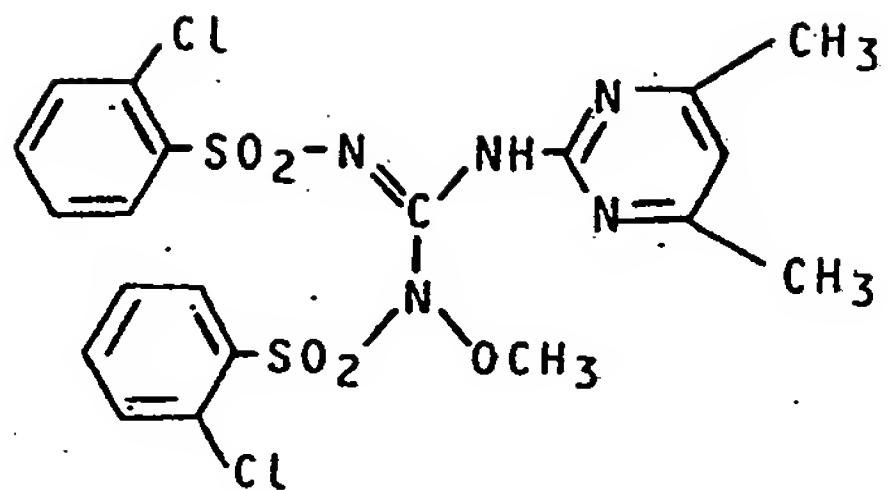
Beispiel 3 :



(Verfahren a)

10 45 g (0,65 Mol) n-Butylamin werden zu einer Lösung von 45 g (0,3 Mol) 2-Cyanamino-4,6-dimethyl-pyrimidin in 300 ml Ethanol tropfenweise gegeben und das Gemisch wird 15 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und das Filtrat mit ca. 1,5 l Wasser versetzt. Das auskristallisierte Produkt wird abgesaugt.

15 Man erhält 59,5 g (96 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-butylguanidin vom Schmelzpunkt 185°C.

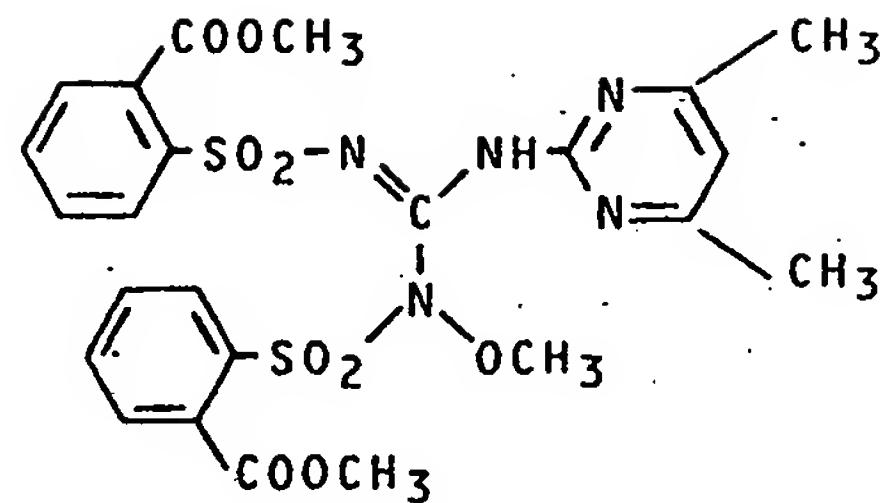
Beispiel 4 :

(Verfahren b)

5 Eine Mischung aus 29,4 g (0,15 Mol) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-guanidin, 63,6 g (0,3 Mol) 2-Chlor-benzolsulfonsäurechlorid und 150 ml Pyridin wird 2 Tage bei 20°C gerührt. Nach weitgehendem Abdestillieren des Pyridins im Wasserstrahlvakuum wird der Rückstand mit 10 200 ml Wasser versetzt und mit 200 ml Methylenechlorid extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Digerieren mit Ethanol zur Kristallisation gebracht.

15 Man erhält 41,2 g (51 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-N''',N'''-bis-(2-chlor-benzol-sulfonyl)-guanidin vom Schmelzpunkt 164°C bis 166°C.

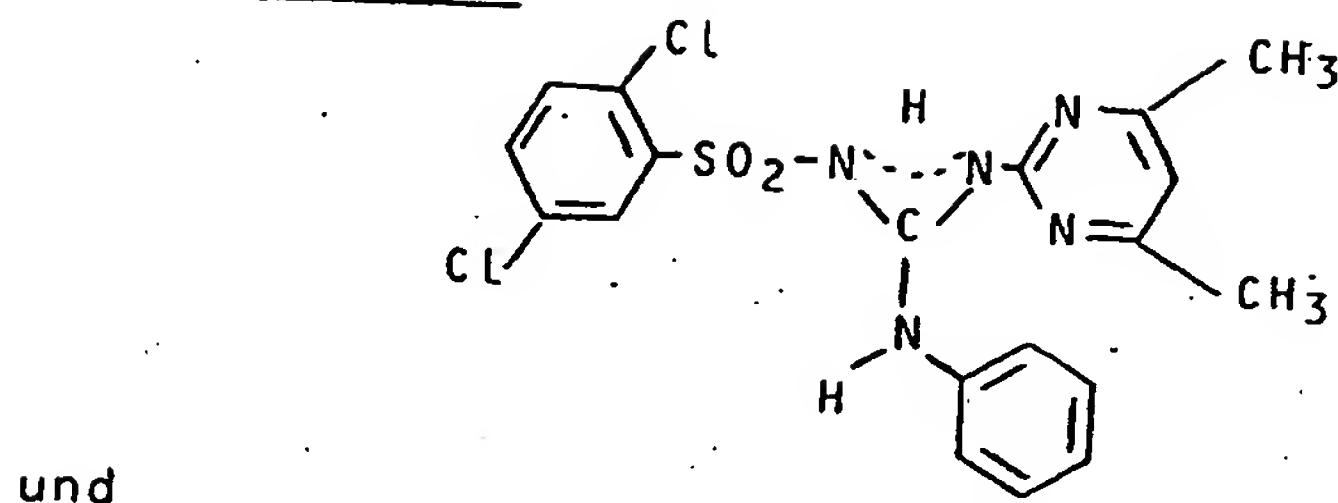
20 Die obige Strukturformel gilt für den kristallinen Zustand und wird durch Röntgen-Struktur-Analyse bewiesen. Weitere spektroskopische Daten (IR, ^1H - und ^{13}C -NMR) sowie die Elementaranalyse sind in Einklang mit dieser Strukturzuordnung.

Beispiel 5 :

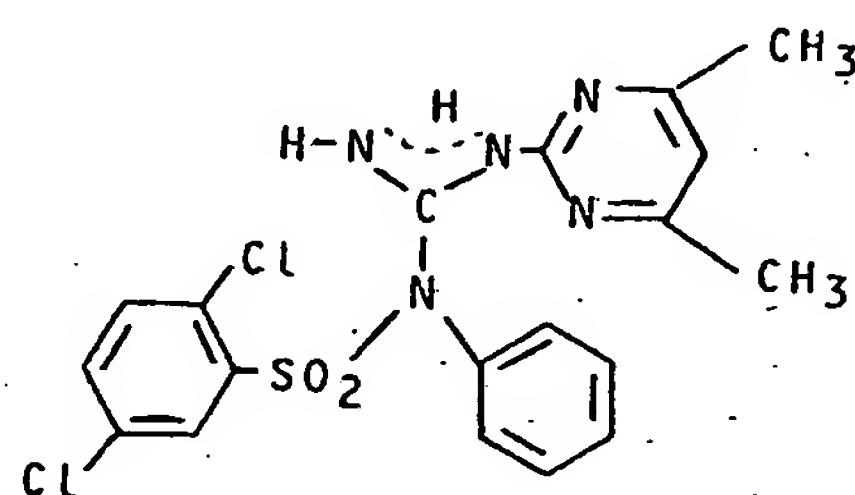
(Verfahren b)

- 113 g (0,48 Mol) 2-Methoxycarbonyl-benzolsulfonsäure-
 5 chlorid werden zu einer auf -10°C gekühlten Mischung aus
 35,1 g (0,18 Mol) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-
 methoxy-guanidin und 160 ml Pyridin gegeben und das Reak-
 tionsgemisch bei 20°C zwei Tage gerührt. Nach weitgehen-
 dem Abdestillieren des Pyridins im Wasserstrahlvakuum
 10 wird der Rückstand mit 200 ml Wasser versetzt und mit
 200 ml Methylenechlorid extrahiert. Die organische Phase
 wird abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert
 und eingeengt. Der Rückstand wird durch Digerieren mit
 Isopropanol zur Kristallisation gebracht.
- 15 Man erhält 59 g (55 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-
 pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-N'',N'''-bis-(2-methoxycar-
 bonyl-benzolsulfonyl)-guanidin vom Schmelzpunkt 165°C.

- 20 Die obige Strukturformel gilt für den kristallinen Zu-
 stand und wurde durch Röntgen-Struktur-Analyse bewiesen.
 Weitere spektroskopische Daten (IR, ¹H- und ¹³C-NMR) so-
 wie die Elementaranalyse sind im Einklang mit dieser
 Strukturzuordnung.

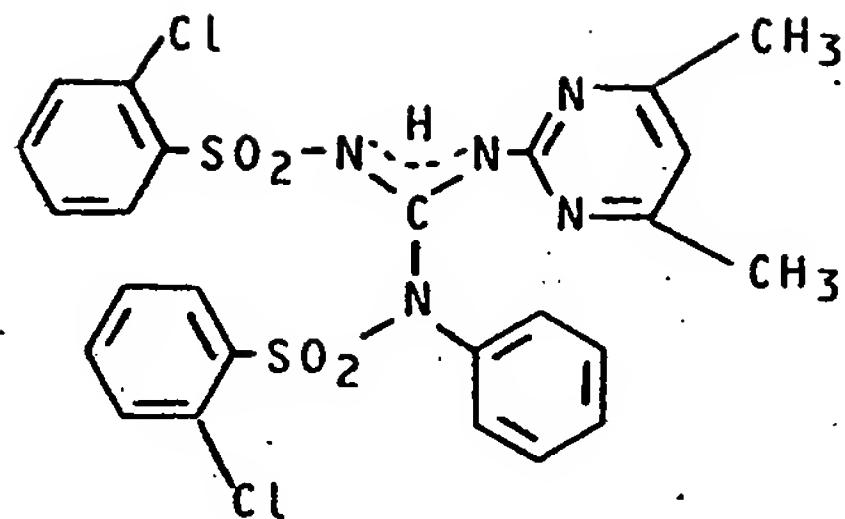
Beispiel 7 a :Beispiel 7 b :

5



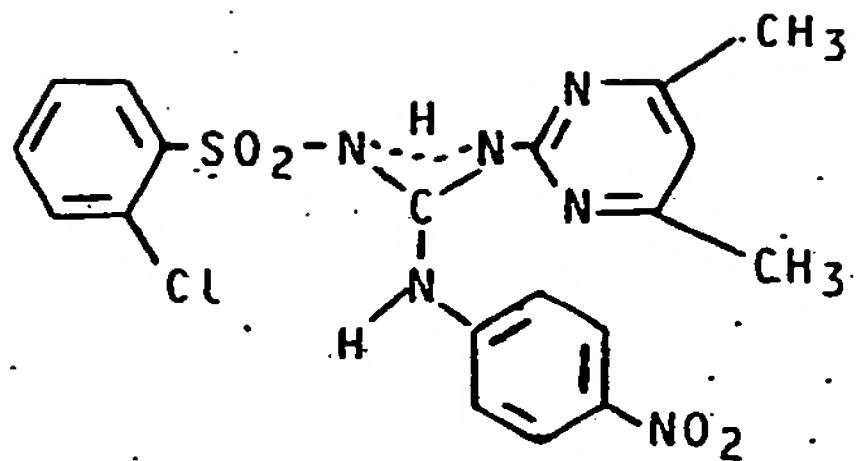
(Verfahren b)

- 12,2 g (0,05 Mol) 2,5-Dichlor-benzolsulfonsäurechlorid werden bei 0°C bis 10°C zu einer Mischung aus 12,1 g (0,05 Mol) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-phenylguanidin, 5,1 g (0,05 Mol) Triethylamin und 150 ml Chloroform gegeben, und das Reaktionsgemisch wird 15 Stunden bei 20°C gerührt. Dann wird das Reaktionsgemisch mit 100 ml 5 %-iger Salzsäure gewaschen, eingeengt, der Rückstand mit Ethanol digeriert und abgesaugt.
15. Man erhält 3,5 g (16 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-phenyl-N'''-(2,5-dichlor-benzolsulfonyl)-guanidin (7a) vom Schmelzpunkt 188°C.
Das aus der Mutterlauge allmählich auskristallisierende Produkt wurde nach einigen Tagen durch Absaugen isoliert.
20. Man erhielt 1,8 g (8 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-phenyl-N'''-(2,5-dichlor-benzolsulfonyl)-guanidin (7b) vom Schmelzpunkt 153°C.

Beispiel 6 :

(Verfahren b)

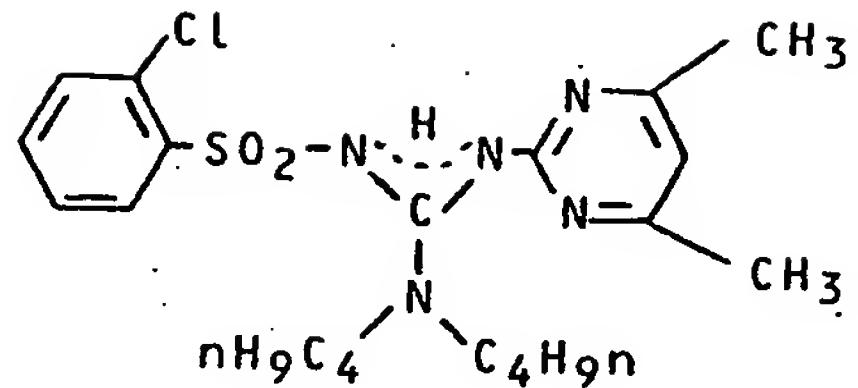
- 21,2 g (0,1 Mol) 2-Chlor-benzolsulfonsäurechlorid werden
 5 bei 20°C zu einer Mischung aus 12,1 g (0,05 Mol) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-phenyl-guanidin, 10,5 g
 (0,1 Mol) Triethylamin und 100 ml Chloroform tropfenweise
 gegeben und das Reaktionsgemisch wird 15 Stunden bei 20°C
 gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit Wasser
 10 geschüttelt, die organische Phase abgetrennt und eingeengt.
 Der Rückstand wird in Ethanol suspendiert, die Suspension
 filtriert, das Filtrat eingeengt und der Rückstand durch
 Digerieren mit Essigsäureethylester zur Kristallisation
 gebracht.
- 15 Man erhält 6,6 g (22 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-phenyl-N'',N'''-bis-(2-chlor-benzolsulfon-yl)-guanidin vom Schmelzpunkt 120°C.

Beispiel 8 :

(Verfahren b)

- 1,6 g (0,055 Mol) 80 %-iges Natriumhydrid werden bei 20°C
 5 bis 30°C zu einer Lösung von 14,3 g (0,05 Mol) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-(4-nitrophenyl)-guanidin in
 150 ml Dimethylformamid portionsweise gegeben, und das
 Gemisch wird 15 Stunden bei 20°C gerührt. Dann werden
 10,6 g (0,05 Mol) 2-Chlor-benzolsulfonsäurechlorid zuge-
 10 tropft und das Reaktionsgemisch 15 Stunden bei 20°C ge-
 rührt. Anschließend werden 500 ml 5 %-ige Salzsäure dazu-
 gegeben. Das kristallin angefallene Produkt wird abge-
 saugt.
- Man erhält 9,4 g (41 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-
 15 pyrimidin-2-yl)-N''-(4-nitrophenyl)-N'''-(2-chlor-
 benzolsulfonyl)-guanidin vom Schmelzpunkt 220°C.

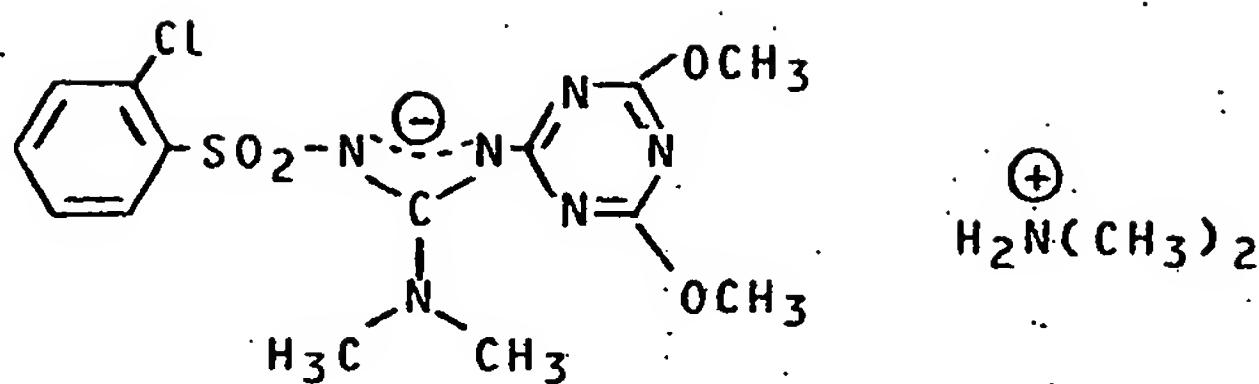
Beispiel 9 :



• (Verfahren b)

5,3 g (0,025 Mol) 2-Chlor-benzolsulfonsäurechlorid werden
5 bei 20°C zu einer Mischung aus 7,3 g (0,025 Mol) N'-(4,6-
Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N'',N'''-dibutyl-guanidin und
5,3 g (0,05 Mol) Triethylamin getropft. Das Reaktionsge-
misch wird 15 Stunden bei 20°C gerührt, dann mit 100 ml
5 %-iger Salzsäure gewaschen und eingeengt. Der Rück-
stand wird durch Digerieren mit Ethanol zur Kristallisa-
tion gebracht.

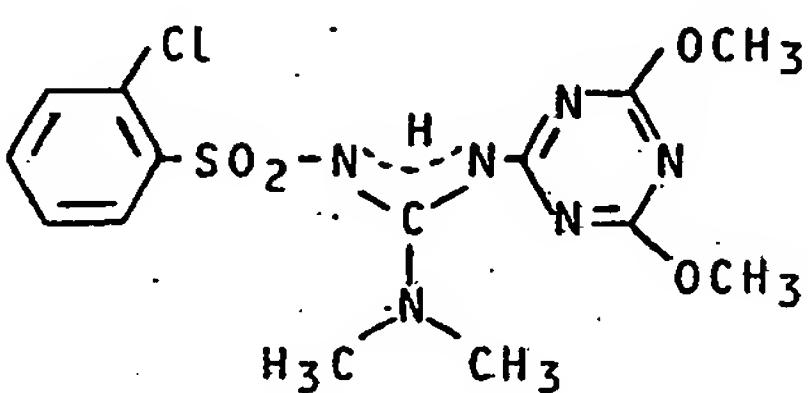
Man erhält 1,8 g (16 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N'',N'''-dibutyl-N'''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-guanidin vom Schmelzpunkt 150°C.

Beispiel 10 a :

und

Beispiel 10 b :

5



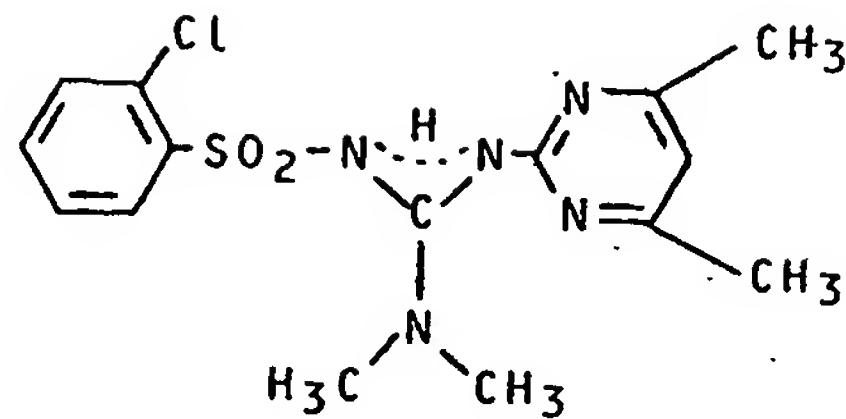
(Verfahren c)

4,5 g (0,1 Mol) Dimethylamin werden bei 25°C bis 35°C in ein Gemisch aus 15 g (0,037 Mol) N'-(4,6-Dimethoxy-s-triazin-2-yl)-N''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-S-methyl-10 isothioharnstoff und 100 ml Dioxan eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird dann eine Stunde bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 12,1 g (73 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethoxy-s-triazin-2-yl)-N'',N'''-dimethyl-N''''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-guanidin-dimethylammoniumsalz (10a) vom Schmelzpunkt 162°C.

Das Ammoniumsalz (10a) wird in 20 ml Wasser gelöst und mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Das hierbei kristallin angefallene Produkt wird durch Absaugen isoliert.

Man erhält 4 g (28 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethoxy-s-triazin-2-yl)-N'',N'''-dimethyl-N''''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-guanidin (10b) vom Schmelzpunkt 185°C.

Beispiel 11 :

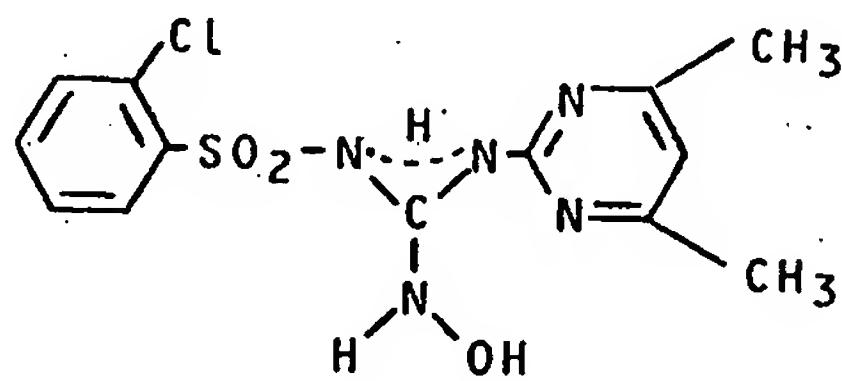
(Verfahren d)

5 Eine Mischung aus 5,5 g (0,01 Mol) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-N''',N''''-bis-(2-chlor-benzol-sulfonyl)-guanidin (4), 1,5 g (0,025 Mol) N,N-Dimethyl-hydrazin, 20 ml Ethanol und 10 ml Wasser werden 15 Minuten unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen 10 isoliert.

Man erhält 2,5 g (65 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-dimethylamino-N''''-(2-chlor-benzol-sulfonyl)-guanidin vom Schmelzpunkt 176°C.

Beispiel 12 :

15



(Verfahren d)

Eine Mischung aus 5,5 g (0,01 Mol) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-N''',N''''-bis-(2-chlor-benzol-sulfonyl)-guanidin (4), 2,1 g Hydroxylamin-Hydrochlorid 20 (0,03 Mol), 30 ml Ethanol und 5 ml Wasser sowie 3,0 g (0,03 Mol) Triethylamin werden 6 Stunden bei 20°C gerührt. Das kristallin angefallene Produkt wird durch Absaugen

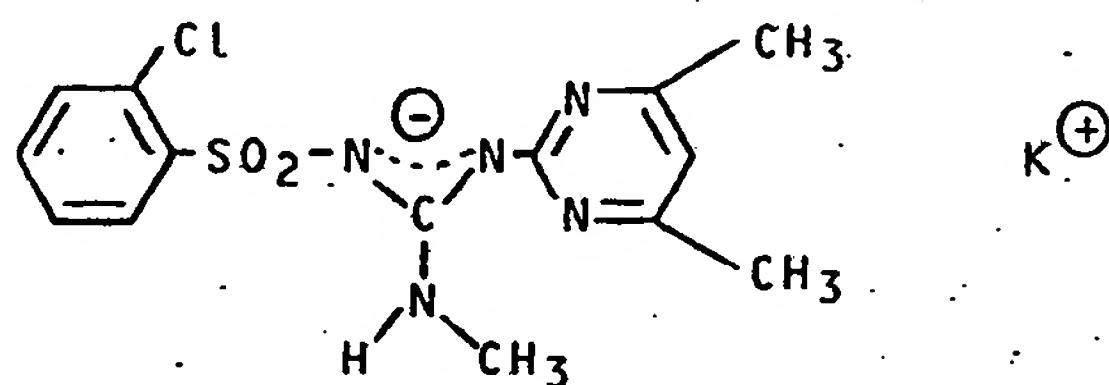
3334455

44
84

isoliert.

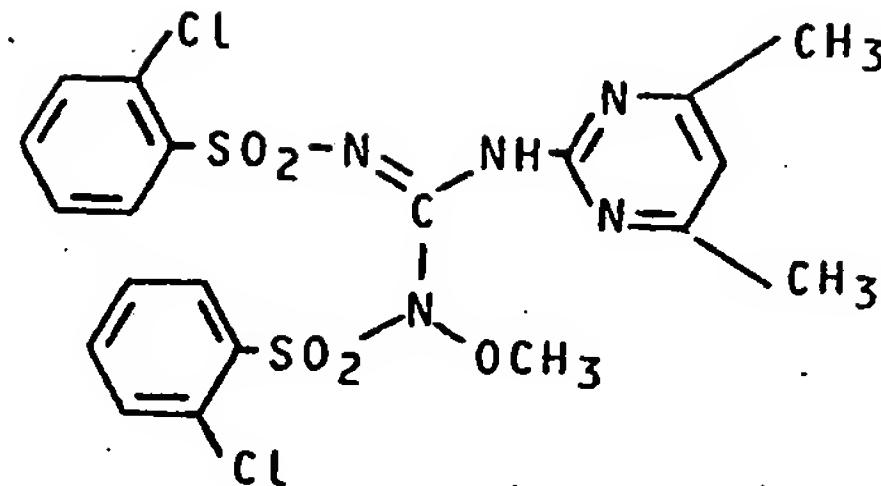
Man erhält 2,7 g (76 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N'''-hydroxy-N'''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-guanidin vom Schmelzpunkt 139°C.

5 Beispiel 13 :



(Verfahren e)

- Eine Lösung von 0,9 g (0,01 Mol) Kaliummethanolat in 15 ml Ethanol wird zu einer Mischung aus 3,5 g (0,01 Mol) 10 N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N'''-methyl-N'''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-guanidin und 15 ml Ethanol gegeben und das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden bei 20°C gerührt. Das kristallin angefallene Produkt wird durch Absaugen isoliert.
- 15 Man erhält 3,8 g (96 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N'''-methyl-N'''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-guanidin-Kaliumsalz vom Schmelzpunkt 290°C.

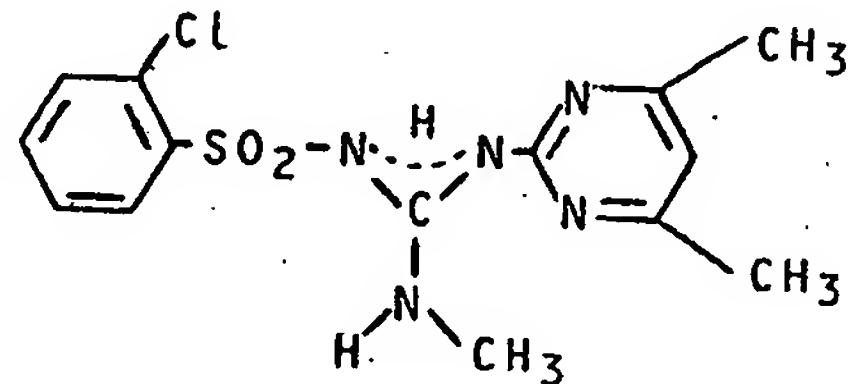
Beispiel 14 :

x HCl

(Verfahren f)

5 ml konzentrierte Salzsäure (0,05 Mol) werden bei 20°C zu einer Mischung aus 5,5 g (0,01 Mol) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-N''',N''''-bis-(2-chlor-benzolsulfonyl)-guanidin und 25 ml Acetanhydrid gegeben (exotherme Reaktion!) und das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden gerührt. Das kristallin angefallene Produkt wird durch Absaugen isoliert.

10 Man erhält 4,3 g (74 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-N''',N''''-bis-(2-chlor-benzolsulfonyl)-guanidin-Hydrochlorid vom Schmelzpunkt 142°C.

Beispiel 15 :

x H2SO4

(Verfahren f)

15 Eine Mischung aus 3,5 g (0,01 Mol) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methyl-N''''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-guanidin, 25 ml Isopropanol und 4,9 g (0,05 Mol) konzentrierter Schwefelsäure wird bei 20°C 6 Stunden gerührt. Das kristallin angefallene Produkt wird durch Absaugen isoliert.

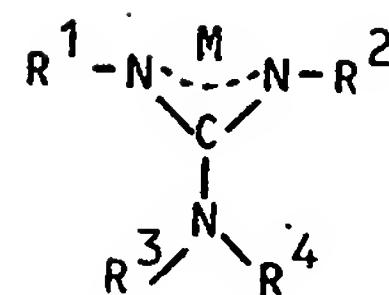
3334455

70
--36--

Man erhält 3,1 g (64 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methyl-N'''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-guanidin-Dihydrogensulfat vom Schmelzpunkt 162°C.

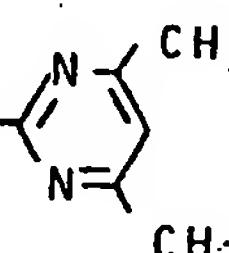
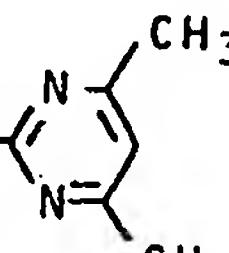
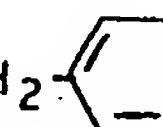
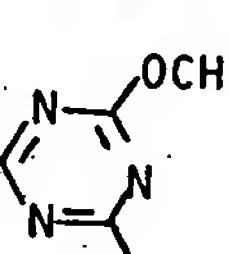
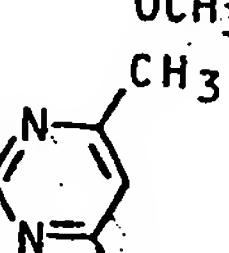
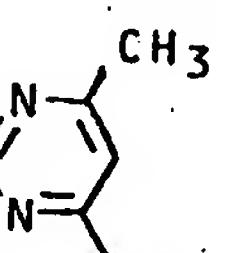
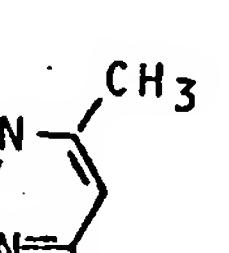
5 Nach den in den vorausgenannten Beispielen exemplarisch beschriebenen Verfahren konnten die in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden.

3334455

97
-87

(I)

Tabelle 1:

Beisp. Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	M	Schmelzpunkt (°C)
16	H		H	$-\text{OC}_2\text{H}_5$	H	66
17	H		H	$-\text{OCH}_2$ 	H	77
18	H		H		H	
19	H		H	$-\text{CH}_3$	H	240
20	H		H	$-\text{C}_2\text{H}_5$	H	184
21	H		H	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	H	213

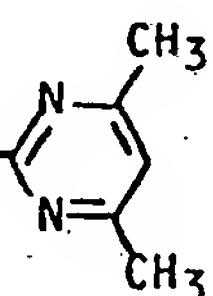
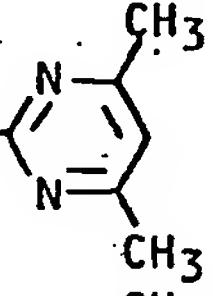
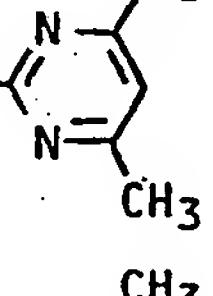
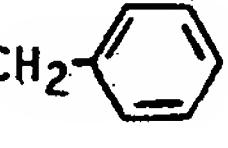
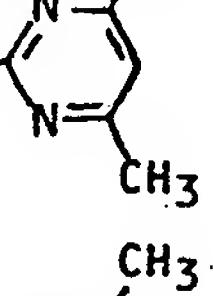
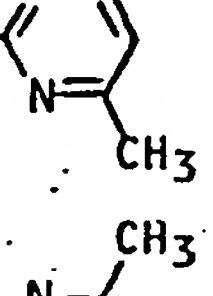
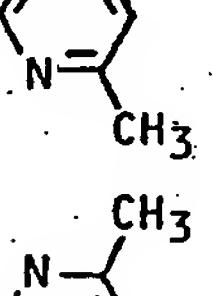
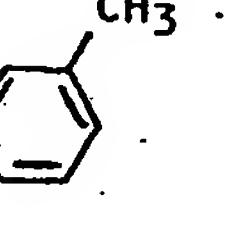
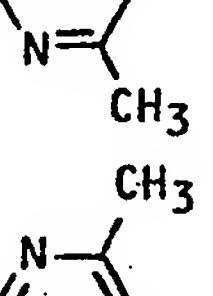
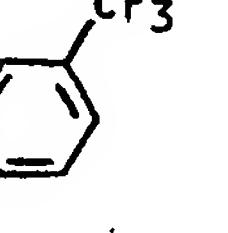
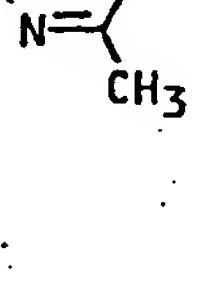
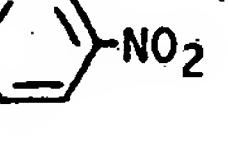
Le A 22 435

3334455

98

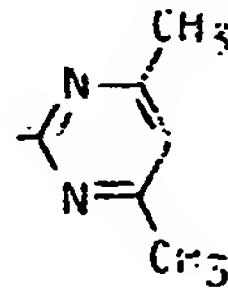
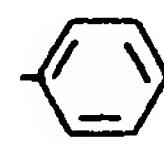
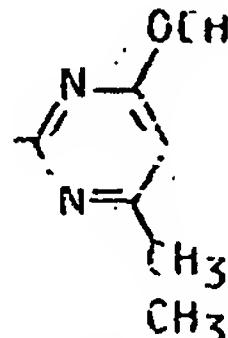
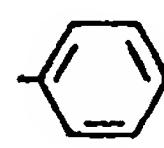
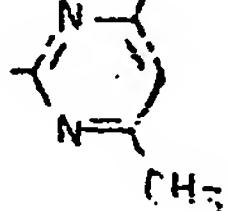
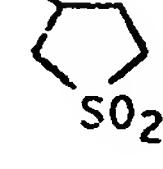
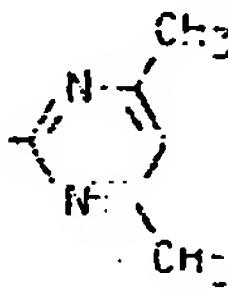
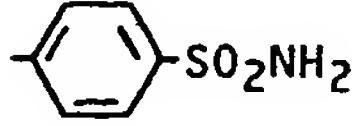
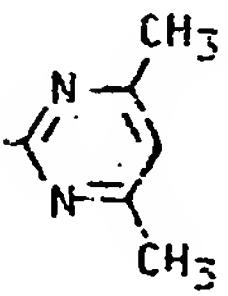
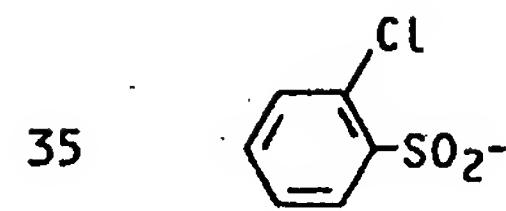
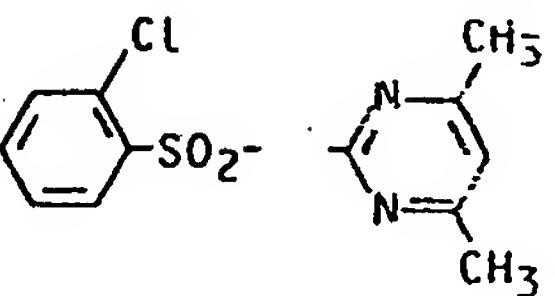
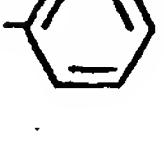
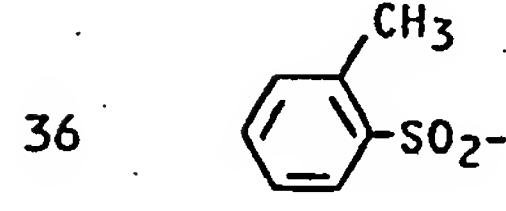
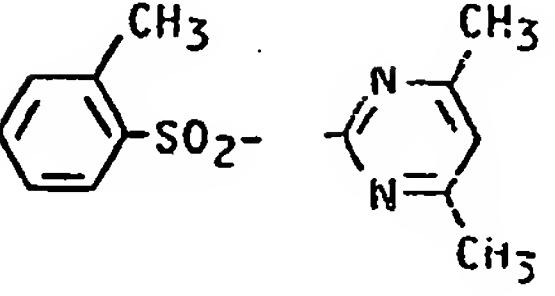
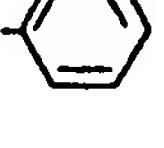
-88-

Tabelle 1 - Fortsetzung

Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelzpunkt (°C)
22	H		H	H	H	240
23	H		-C ₄ H ₉ n	-C ₄ H ₉ n	H	88
24	H		H	-CH ₂ 	H	197
25	H		H	-N(CH ₃) ₂	H	149
26	H		H		H	207
27	H		H		H	182
28	H		H		H	138
29	H		H		H	232

3334455

Tabelle 1 - Fortsetzung

Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelzpunkt (°C)
30	H		CH ₃		H	197
31	H		H		-CH ₃	208
32	H				H	205
33	H		H		H	
34	H		H	-OCH ₃	-CH ₃	
35			H		H	196
36			H		H	

3334455

- 114 -
- 90 -

Tabelle 1 - Fortsetzung

Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelzpunkt (°C)
37			H		H	
38			H		H	
39			H		H	
40			H		H	212
41			H		H	208
42			H		H	255
43	H				H	103

Tabelle 1 - Fortsetzung

Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelzpunkt (°C)
44			H		H	212
45			H		H	248
46			H		H	178
47			H		H	231
48			H		H	165
49			H		H	188
50			H		H	139

3334455

102

92

Tabelle 1 - Fortsetzung

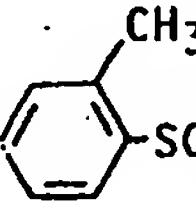
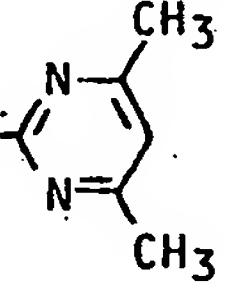
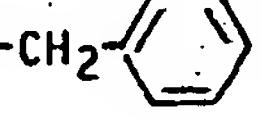
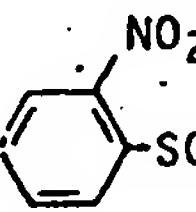
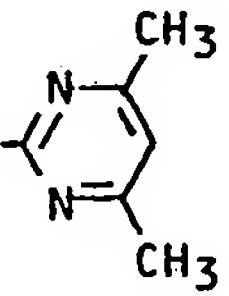
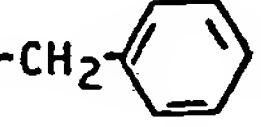
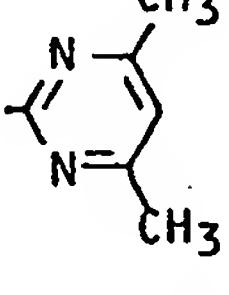
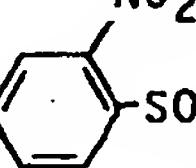
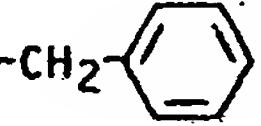
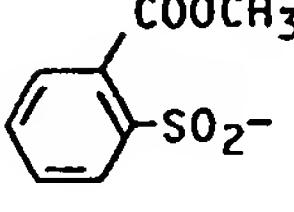
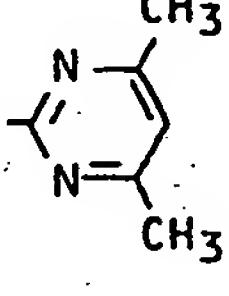
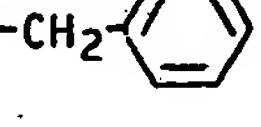
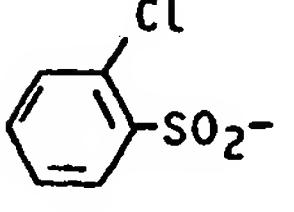
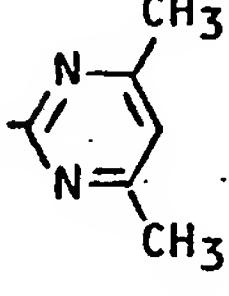
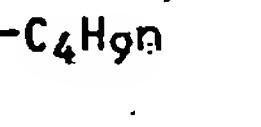
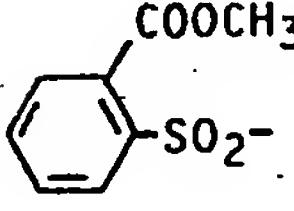
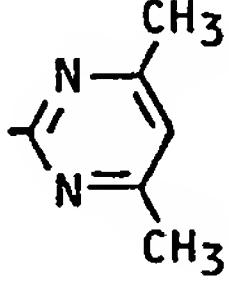
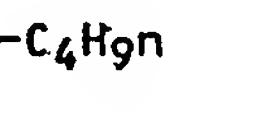
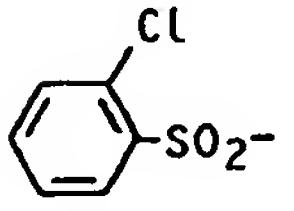
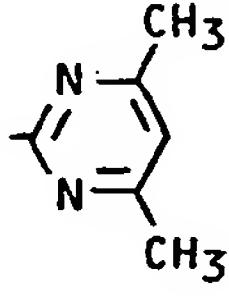
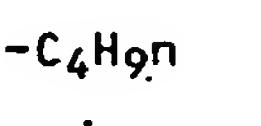
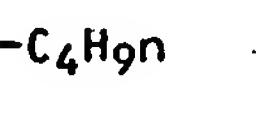
Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelzpunkt (°C)
51			H		H	139
52			H		H	191
53	H				H	168
54			H		H	150
55			H		H	103
56			H		H	
57					H	150

Tabelle 1 - Fortsetzung

Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelzpunkt (°C)
58			H	-C ₂ H ₅	H	112
59			H	-CH ₃	H	160
60			-CH ₃		H	200
61			-CH ₃		H	171
62			H		H	185
63	H				H	221
64			H		H	235

3334455

104
-94-

Tabelle 1 - Fortsetzung

Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelzpunkt (°C)
65			H		H	162
66			H		H	204
67			H		H	220
68			H		H	218
69			H		H	
70			H		H	97
71	H				H	91

Le A 22 435

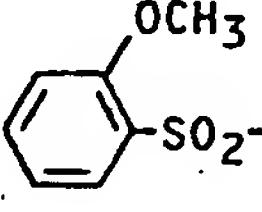
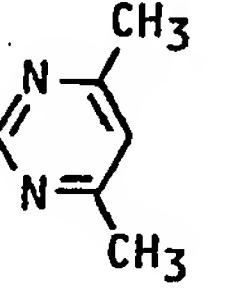
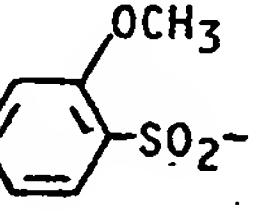
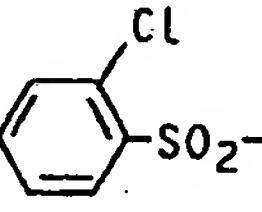
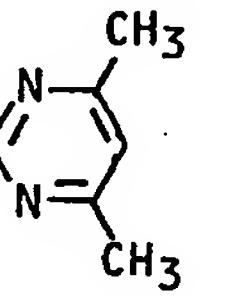
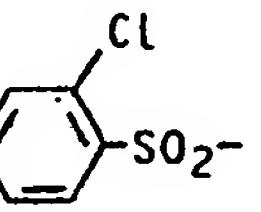
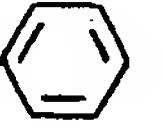
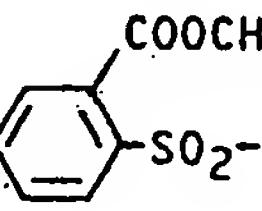
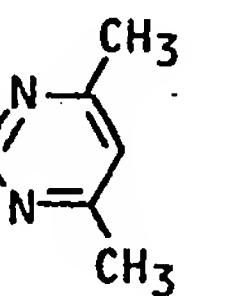
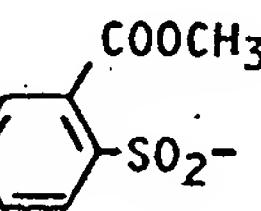
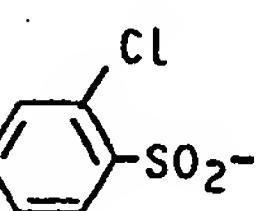
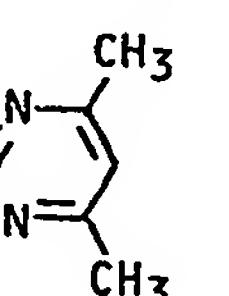
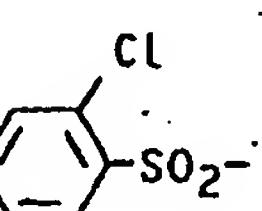
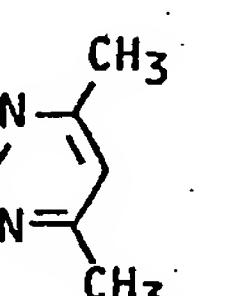
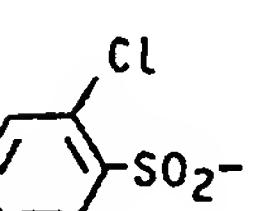
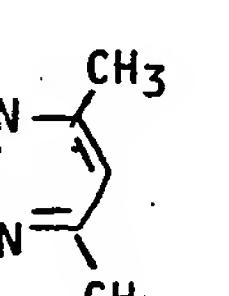
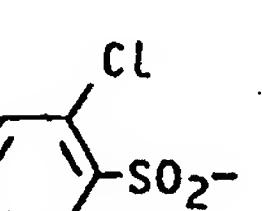
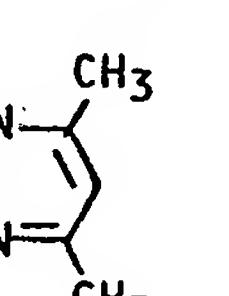
Tabelle 1 - Fortsetzung

Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelzpunkt (°C)
72				-OCH ₃	H	154
73				-OCH ₃	H	149
74				-OCH ₃	H	142
75				-OCH ₃	H	135
76				-OC ₂ H ₅	H	129
77				-OC ₂ H ₅	H	170
78				-OCH ₃	H	129

Tabelle 1 - Fortsetzung

Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelzpunkt (°C)
79					-CH ₃ H	171
80					-OC ₂ H ₅ H	174
81					-OC ₂ H ₅ H	158
82						150
83						121
84						147
85						166

Tabelle 1 - Fortsetzung

Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt (°C)
86				-OCH ₃	H	196
87				-OCH ₂ 	H	175
88				-OCH ₂ 	H	85
89			H	-CH(CH ₃) ₂	H	136
90			H	H	H	176
91			H	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	105
92			H	-CH ₂ CH ₂ Cl	H	152

3334455

108

-98-

Tabelle 1 - Fortsetzung

Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt (°C)
93			H		H	225
94			H	H	H	167
95			H	-C ₂ H ₅	H	143
96			H	-CH ₂ COOC ₂ H ₅	H	123
97			H	-CH ₂ -CH=CH ₂	H	108
98			-CH ₃	-CH ₃	H	160

Tabelle 1 - Fortsetzung

Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt (°C)
99			-CH(CH ₃) ₂	-CH(CH ₃) ₂	H	189
100			-CH(CH ₃) ₂	-CH(CH ₃) ₂	H	88
101					H	122
102			H	-C(CH ₃) ₃	H	113
103			H	-OCH ₃	H	142
104			H	-CH ₃	H	157
105			H		H	162

3334455

-118
-100-

Tabelle 1 - Fortsetzung

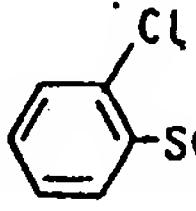
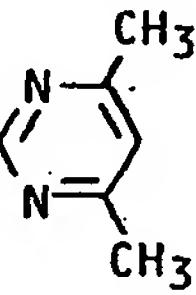
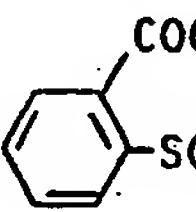
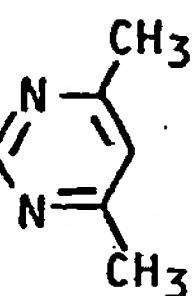
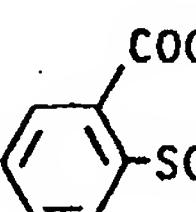
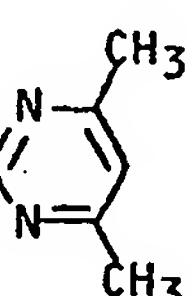
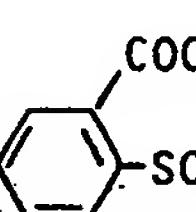
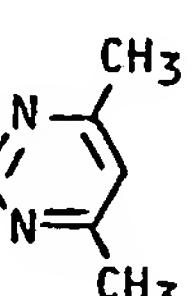
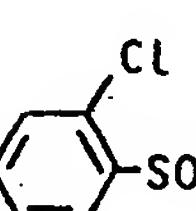
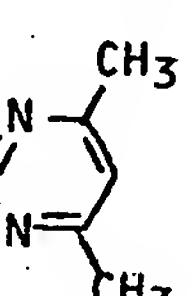
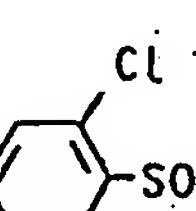
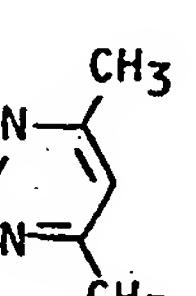
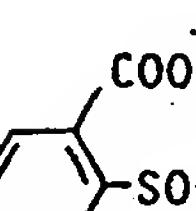
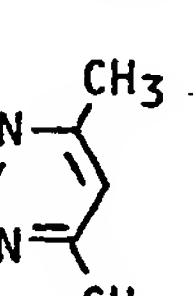
Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt (°C)
106			H	-CH ₂ CH ₂ OH	H	84
107			H	-N(CH ₃) ₂	H	150
108			H	-CH ₃	H	134
109			H	-OCH ₃	H	132
110			H	-C ₃ H ₇ OH	H	100
111			-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	134
112			H	-CH ₂ CH ₂ OH	H	136

Tabelle 1 - Fortsetzung

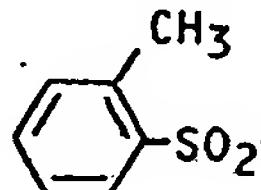
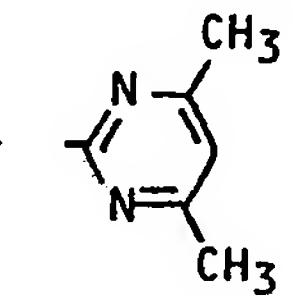
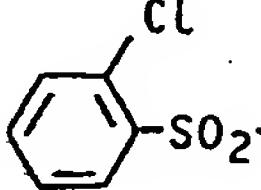
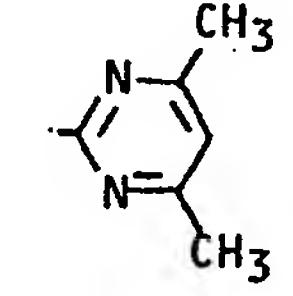
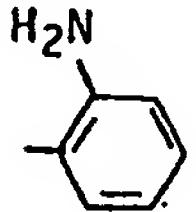
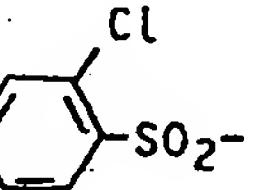
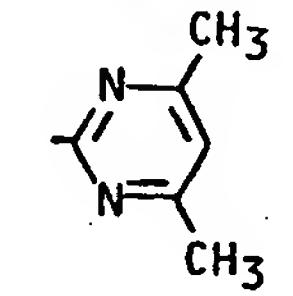
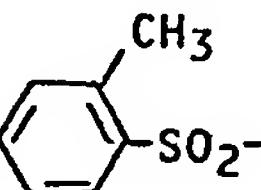
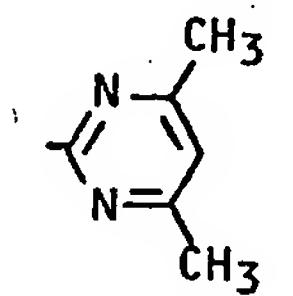
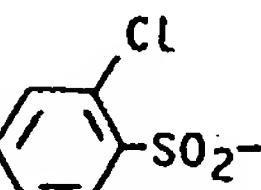
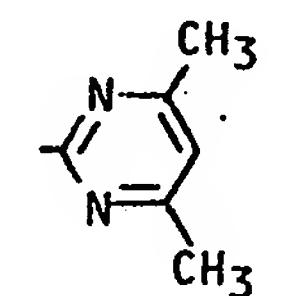
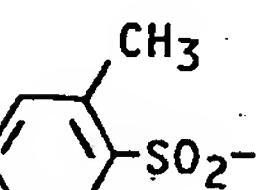
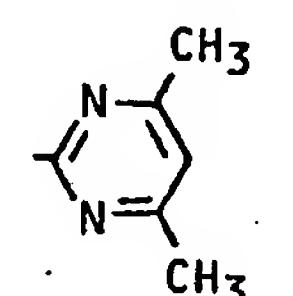
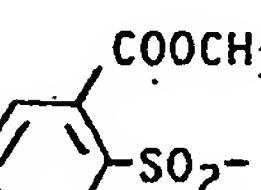
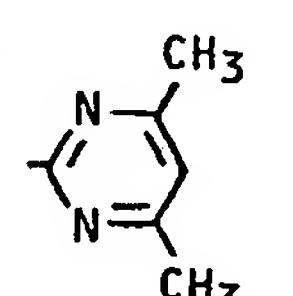
Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt (°C)
113			-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	145
114			H		H	171
115			H	-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	H	118
116			H	-N(CH ₃) ₂	H	128
117			H	-NHCOCH ₃	H	185
118			H	-NHCOCH ₃	H	143
119			H	-NHCOCH ₃	H	150

Tabelle 1 - Fortsetzung

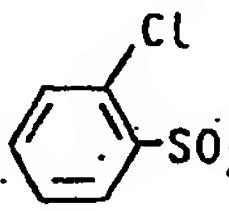
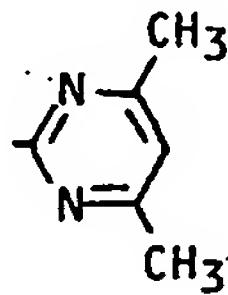
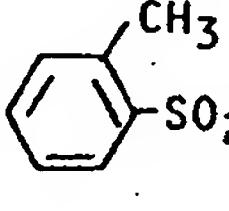
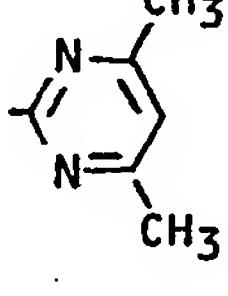
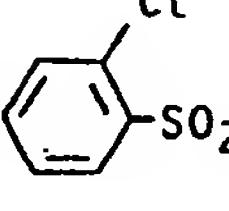
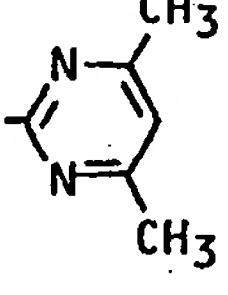
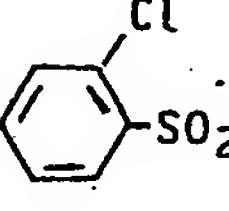
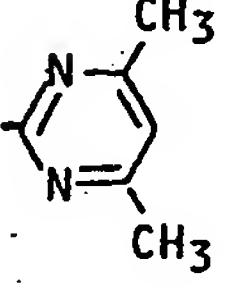
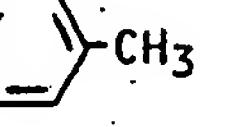
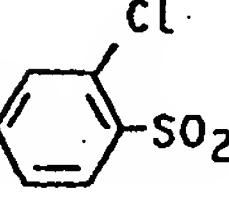
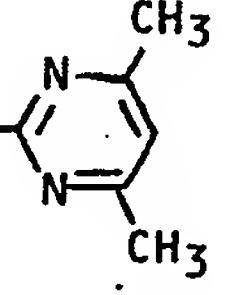
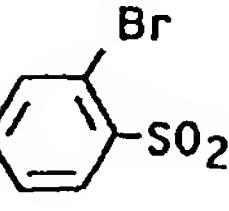
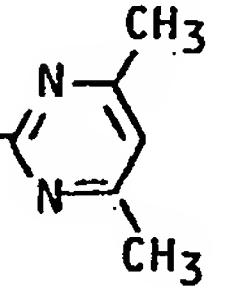
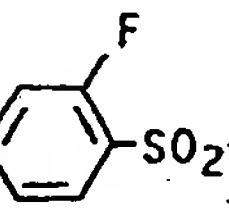
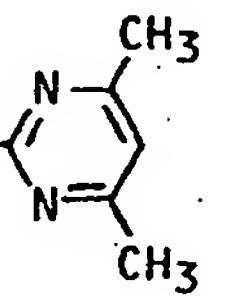
Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt (°C)
120				-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ -	H	192
121			H	-OCH ₃	H	114
122			H	-NHCOOCH ₃	H	187
123			H	-NH-SO ₂ 	H	203
124			H	-NH- 	H	153
125			H	-OCH ₃	H	166
126			H	-OCH ₃	H	160

Tabelle 1 - Fortsetzung

Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt (°C)
127			H		H	210
128			H		H	188
129					H	100
130					Na	182
131					K	165
132					1/2 Ca	165
133			-CH ₃	-OH	H	161

3334455

-114-
-104-

Tabelle 1 - Fortsetzung

Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt (°C)
134			H		H	121
135	H		H		H	179
136	H		H		H	171
137			H		H	185
138			H		H	103
139	H			-OCH ₃	H	90
140			H		H	170

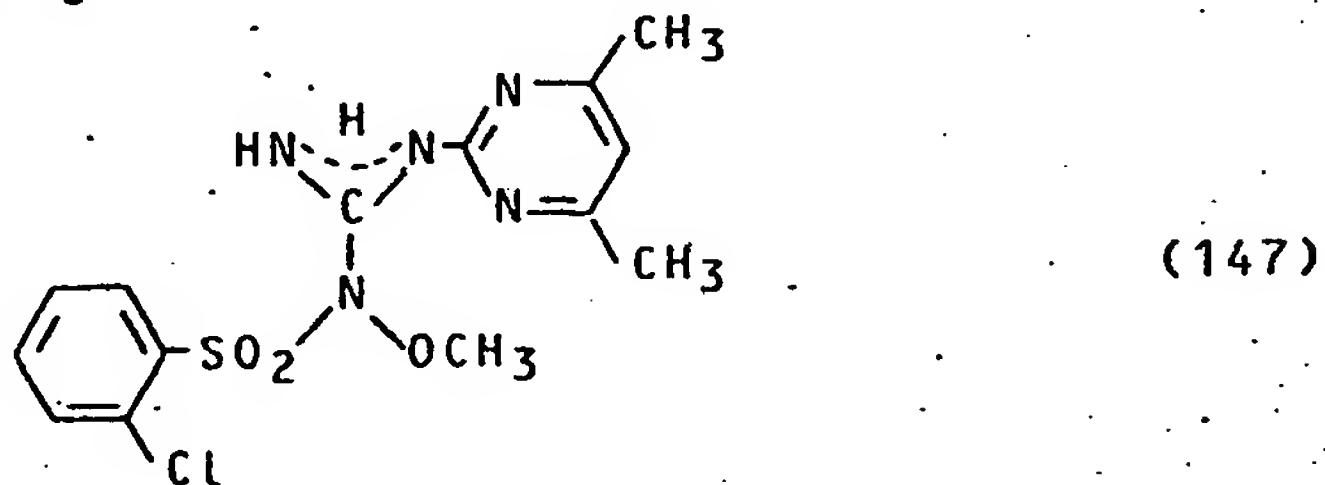
Tabelle 1 - Fortsetzung

Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Schmelz- punkt (°C)
141			H		CH ₃	204
142			H		H	135
143			H	-CH ₂ -CH=CH ₂	H	117
144			H	CH ₃	H	153
145			H	-C ₃ H ₇ -i	H	108
146			H	-N(CH ₃) ₂	H	140
147	H			-OCH ₃	H	90

Nachstehend werden einige weitere Derivate des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) exemplarisch beschrieben:

Herstellung der vorausgehend als Beispiel (147) aufgeführten Verbindung

5

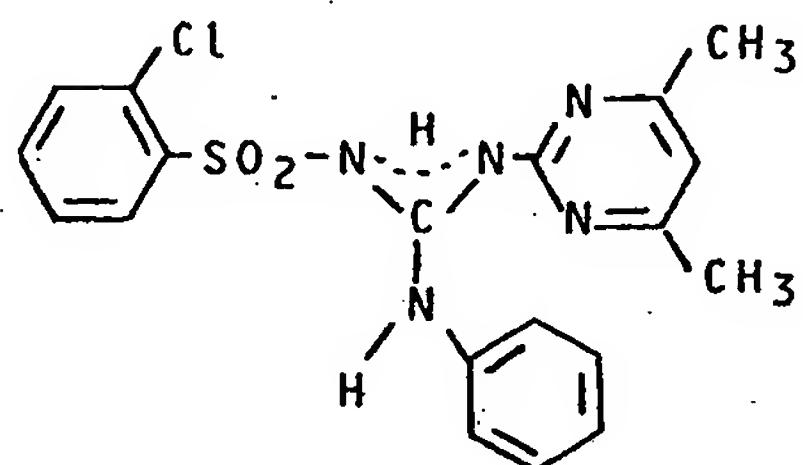


10,6 g (0,05 Mol) 2-Chlor-benzolsulfonsäurechlorid werden zu einer auf -7°C gekühlten Mischung aus 4,9 g (0,025 Mol) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N'''-methoxy-guanidin und 50 ml Pyridin tropfenweise gegeben.

10 Nach 10 Minuten Rühren bei -7°C wird das Reaktionsgemisch mit 400 ml Wasser versetzt. Das kristallin angefallene Produkt wird durch Absaugen isoliert.

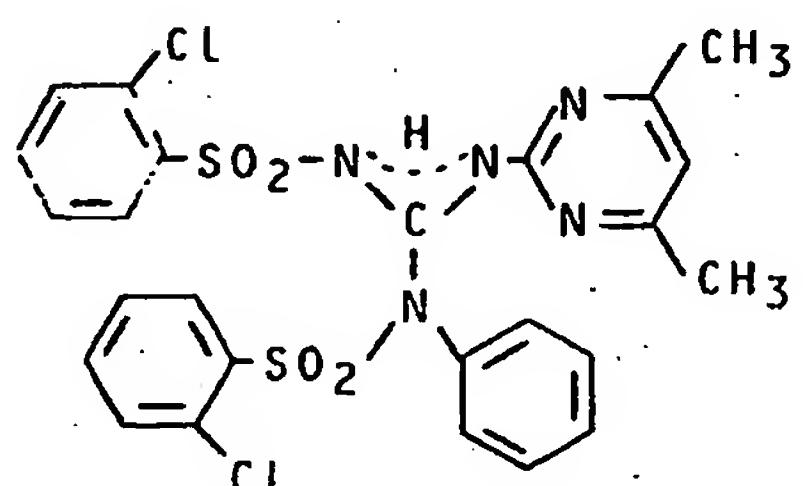
15 Man erhält 5,2 g (56 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-N'''-methoxy-guanidin vom Schmelzpunkt 90°C.

Herstellung der vorausgehend als Beispiel (35) und (6) aufgeführten Verbindungen



(35)

und



(6)

5

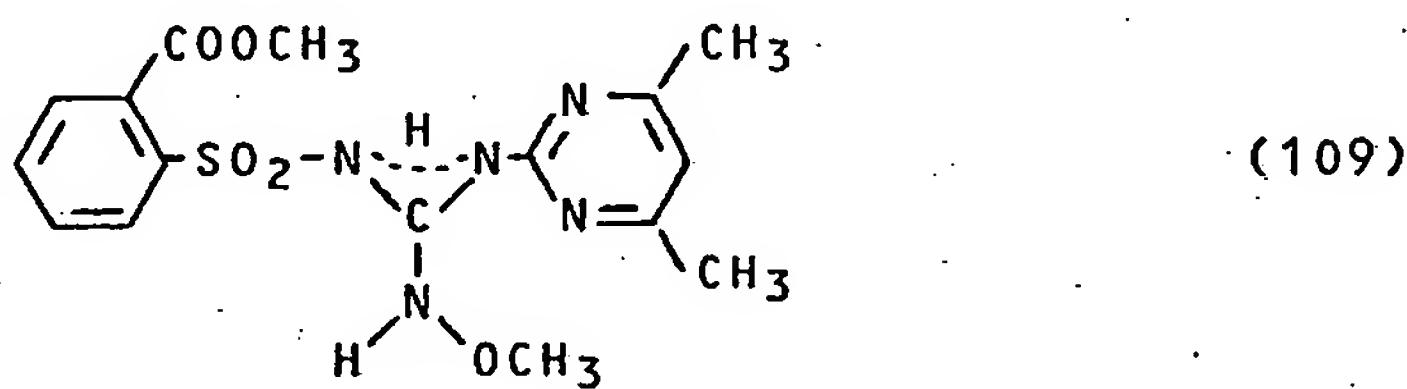
10,6 g (0,05 Mol) 2-Chlor-benzolsulfonsäurechlorid werden bei 30°C zu einer Mischung aus 9,3 g (0,05 Mol) Tributylamin, 6,1 g (0,025 Mol) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-phenyl-guanidin und 60 ml Cyclohexan tropfenweise gegeben. Nach 15 Stunden Rühren bei 25°C wird eingeengt und der Rückstand mit 50 ml Ethanol verrieben. Das kristallin angefallene Produkt wird durch Absaugen isoliert.

15 Man erhält 1,4 g (13 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-phenyl-N'''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-guanidin (35) vom Schmelzpunkt 196°C.

Die Mutterlauge wird mit 400 ml Wasser und 10 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Das hierbei gebildete kristalline Produkt wird durch Absaugen isoliert.

Man erhält 5,0 g (34 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-phenyl-N''',N'''-(bis-(2-chlor-benzol-sulfonyl)-guanidin (6) vom Schmelzpunkt 120°C.

Herstellung der vorausgehend als Beispiel (109) aufgeführten Verbindung



10 11,8 g (0,05 Mol) 2-Methoxycarbonyl-benzolsulfonsäurechlorid werden zu einer auf -7°C gekühlten Mischung aus 4,9 g (0,025 Mol) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-guanidin und 40 ml Pyridin gegeben. Nach 30 Minuten Rühren wird das Reaktionsgemisch mit 200 ml Wasser versetzt. Das kristallin angefallene Produkt wird durch Absaugen isoliert.

15 Man erhält 7,9 g (71 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-N'''-(2-methoxycarbonyl-benzol-sulfonyl)-guanidin vom Schmelzpunkt 115°C.

3334455

119

-109-

Weiter wurden analog Beispiel 15 folgende Säureaddukte von Verbindungen der Formel (I) erhalten:

(5a) 1 : 1 - Addukt von Beispiel (5) mit Schwefelsäure

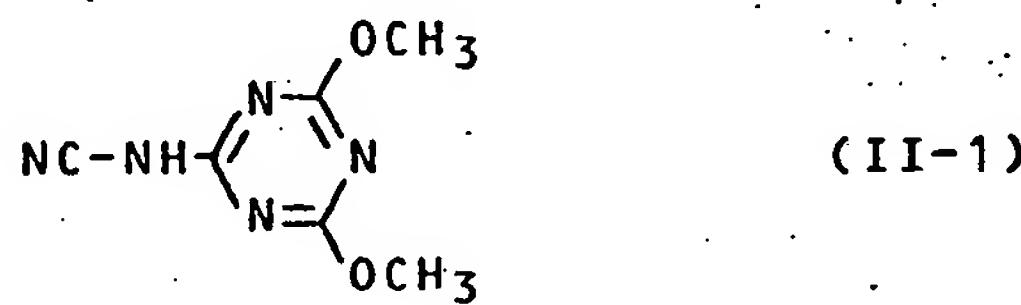
(4a) 1 : 1 - Addukt von Beispiel (4) mit p-Toluolsulfonsäure

(103a) 1 : 1 - Addukt von Beispiel (103) mit Schwefelsäure

5

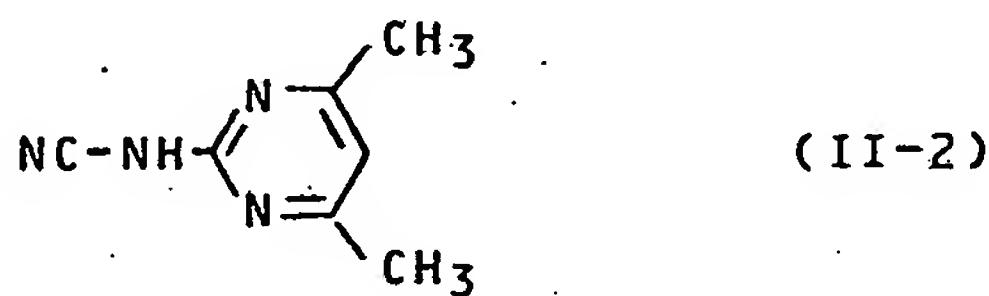
Le A 22 435

Beispiele zur Herstellung der Ausgangsstoffe der Formel (II)

(Verfahren (a¹))

52,7 g (0,3 Mol) 2-Chlor-4,6-dimethoxy-s-triazin werden
5 zu einer Lösung von 30 g (0,3 Mol) Cyanamid-Dinatrium-
salz in 600 ml Aceton gegeben, und das Reaktionsgemisch
wird 6 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach
Abdestillieren des Lösungsmittels wird der kristalline
Rückstand in 250 ml Wasser gelöst und die Lösung mit kon-
10 zentrierter Salzsäure angesäuert. Das kristallin ange-
fallene Produkt wird durch Absaugen isoliert.

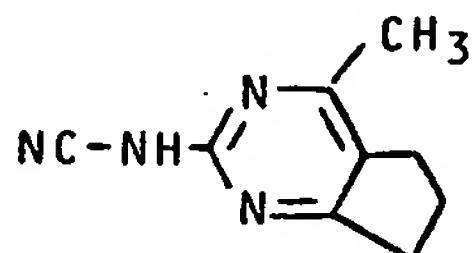
Man erhält 33 g (61 % der Theorie) 2-Cyanamino-4,6-di-
methyl-s-triazin mit einem Schmelzpunkt über 300°C.

(Verfahren (a²))

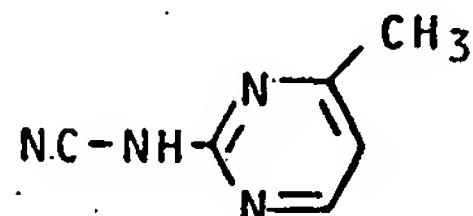
Ein Gemisch aus 42 g (0,5 Mol) Cyanoguanidin ('Dicyandi-
amid') und 50 g (0,5 Mol) 2,4-Pentandion ('Acetylacetone')
wird 15 Stunden auf 120°C erhitzt. Dann wird nach Abkühlen
das Reaktionsgemisch mit 500 ml Wasser versetzt und die
20 Lösung bei 0°C bis 10°C mit Salzsäure angesäuert. Das
hierbei kristallin angefallene Produkt wird durch Absau-
gen isoliert. Man erhält 51,8 g (70 % der Theorie)
2-Cyanamino-4,6-dimethyl-pyrimidin vom Schmelzpunkt 205°C.

Auf die gleiche Weise konnten die nachstehend aufgeführten Verbindungen der Formel (II) hergestellt werden :

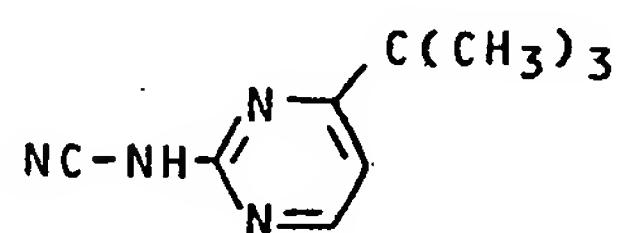
(II-3)



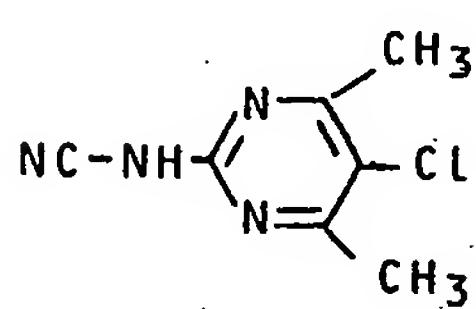
(II-4)



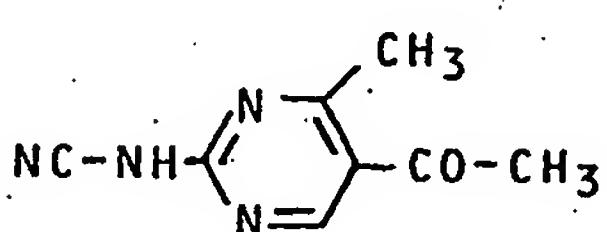
(II-5)



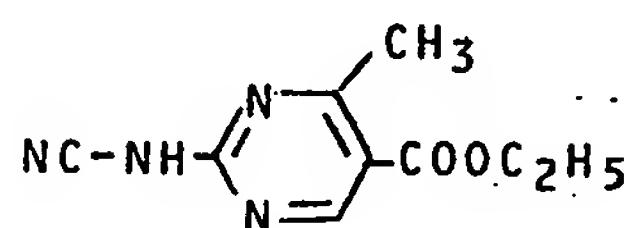
(II-6)



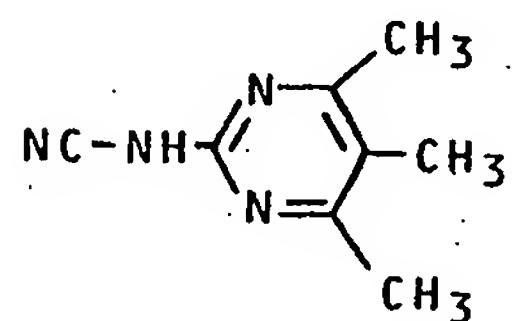
(II-7)



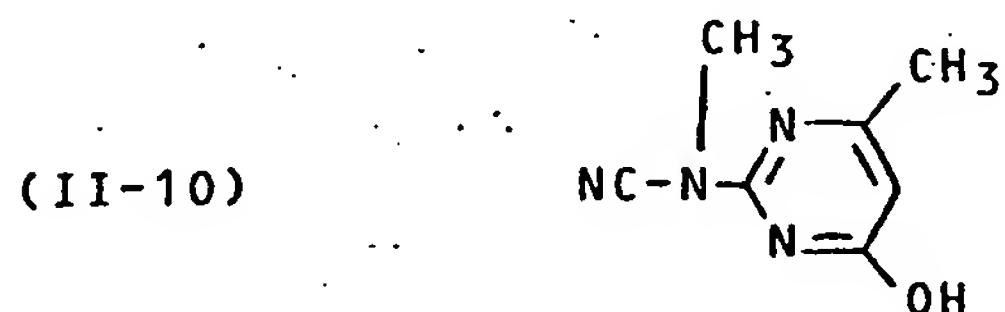
(II-8)



(II-9)



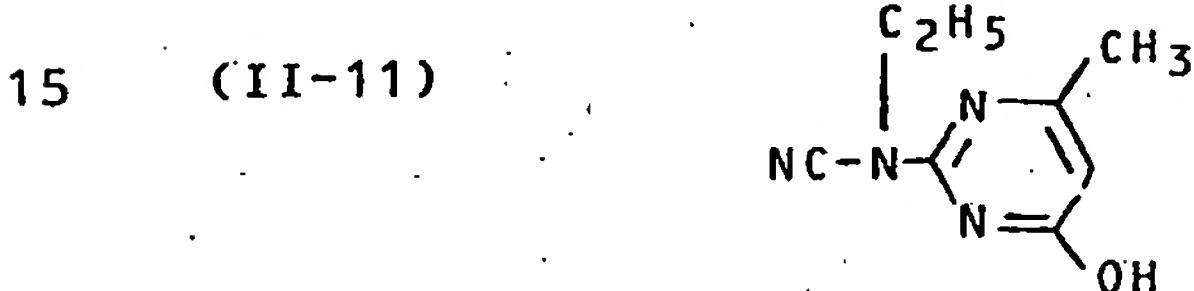
2-(Alkyl-cyano-amino)-pyrimidine der Formel (II) können beispielsweise wie folgt hergestellt werden :



12,6 g (0,1 Mol) Dimethylsulfat werden zu einer Lösung von 15 g (0,1 Mol) 2-Cyanamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin - hergestellt nach Verfahren (a²) - und 4,1 g (0,1 Mol) Natriumhydroxid in 60 ml Wasser tropfenweise gegeben, wobei die Reaktionstemperatur von 20°C auf 40°C steigt. Nach zweistündigem Rühren bei 20°C wird das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

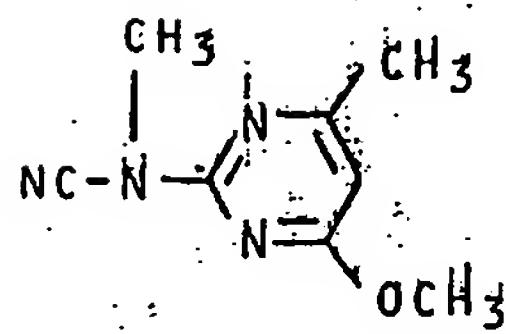
Man erhält 11,1 g (68 % der Theorie) 2-(Methyl-cyano-amino)-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin vom Schmelzpunkt 290°C.

Analog erhält man :



Fp. 215°C bis 220°C.

(II-12)



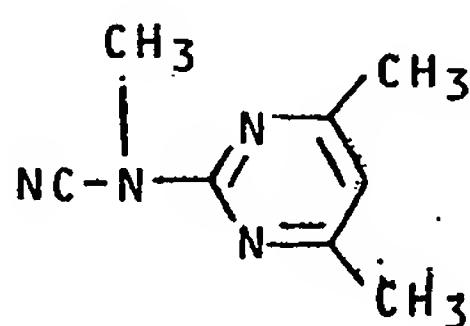
127,5 g (1 Mol) Dimethylsulfat werden zu einer Lösung von 75 g (0,5 Mol) 2-Cyanoamino-4-Hydroxy-6-methyl-pyrimidin
 5 - hergestellt nach Verfahren (a²) und 44 g (1,1 Mol) Natriumhydroxid in 750 ml Wasser tropfenweise gegeben, wobei die Reaktionstemperatur von 20°C auf 35°C ansteigt. Nach zwölfstündigem Rühren bei 20°C wird durch Zugabe von Natronlauge ein pH-Wert zwischen 9 und 10 eingestellt
 10 und das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 13 g (15 % der Theorie) 2-(Methyl-cyano-amino)-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin vom Schmelzpunkt 123°C.

Analog erhält man

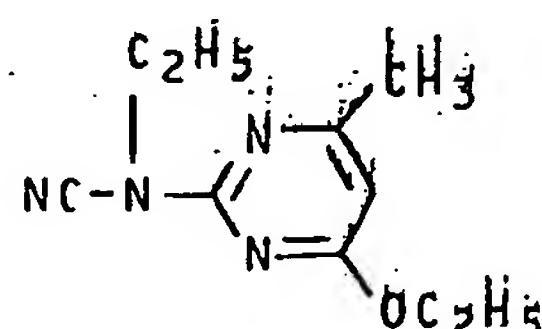
15

(II-13)



Fp. 104°C

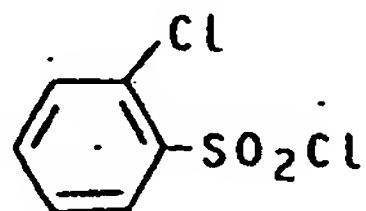
(II-14)



Fp. 71°C

Beispiele zur Herstellung von Ausgangsstoffen der Formeln(IV) und (V) :

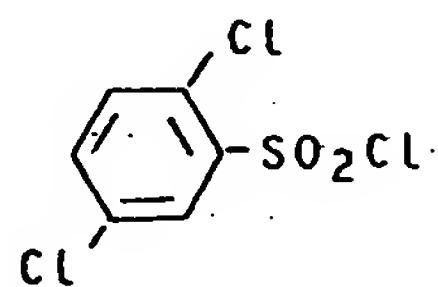
(IV-1)

(Verfahren (b¹))

- 5 295 ml Phosphorylchlorid ('Phosphoroxychlorid') werden bei 20°C bis 30°C tropfenweise zu einer Mischung aus 172 g (0,8 Mol) 2-Chlor-benzolsulfonsäure-Natriumsalz, 300 ml Acetonitril und 300 ml Sulfolan gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden bei 70°C gerührt, anschließend auf 5°C abgekühlt und mit Eiswasser verdünnt. Nach Extrahieren mit Petrolether, Waschen der Extraktionslösung mit Wasser, Trocknen, Filtrieren und Einengen wird das im Rückstand verbliebene Produkt durch Vakuumdestillation gereinigt.
- 10 15 Man erhält 117 g (70 % der Theorie) 2-Chlor-benzolsulfonsäurechlorid vom Siedepunkt 110°C/0,8 Torr.

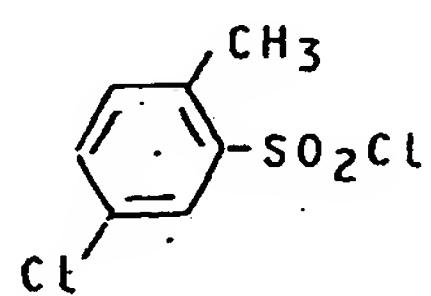
Auf die gleiche Weise konnten die nachstehend aufgeführten Verbindungen der Formel (IV) hergestellt werden :

(IV-2)



Oel.

(IV-3)

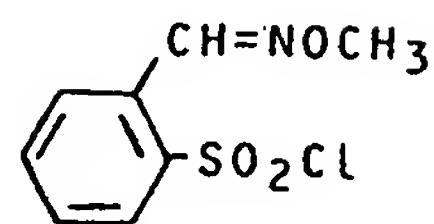


Oel.

3334455

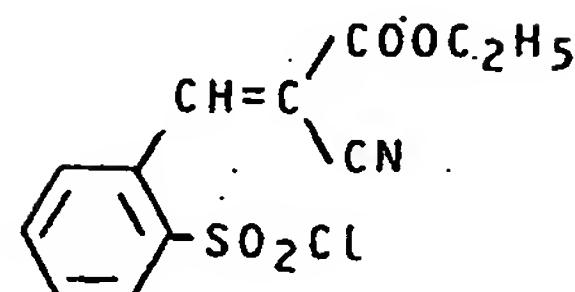
125
115

(IV-4)



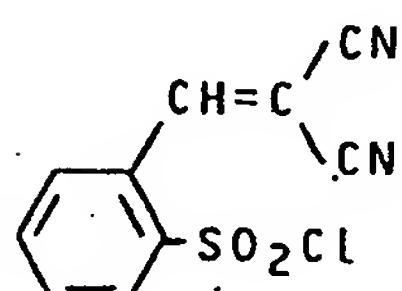
Fp. 30°C

(IV-5)



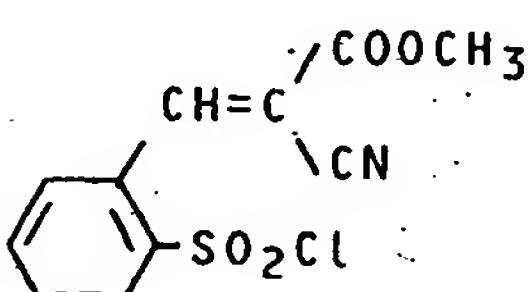
Fp. 88°C

(IV-6)



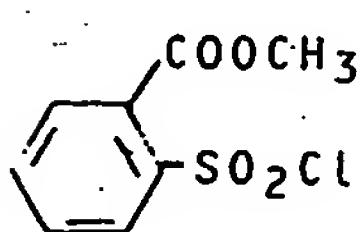
Fp. 115°C

(IV-7)



Fp. 78°C

(IV-8)

(Verfahren (b²))

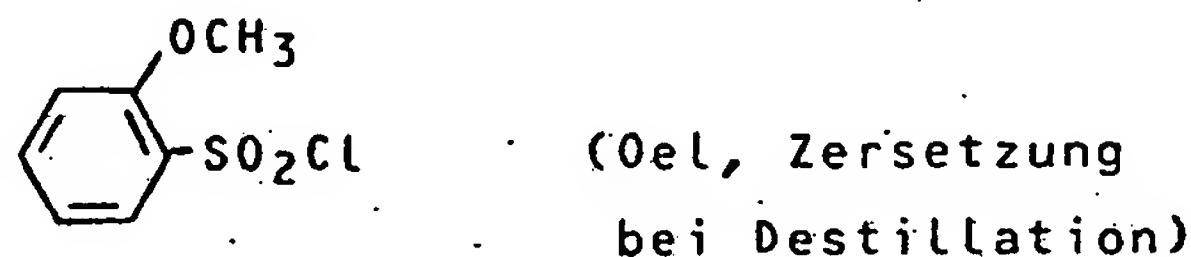
75,5 g (0,5 Mol) 2-Aminobenzoësäuremethylester werden in 176 ml konzentrierte Salzsäure und 100 ml Essigsäure gelöst. Hierzu wird bei 0°C eine Lösung von 34,4 g Natriumnitrit in 70 ml Wasser getropft. Nach 15 minütigem Nachrühren wird das Reaktionsgemisch langsam zu einer auf 0°C gekühlten gesättigten Lösung von Schwefeldioxid in 450 ml Essigsäure gegeben. Nach Entfernung des Kühlbades wird bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt, wobei 10 g Kupfer(II)-chlorid portionsweise eingetragen werden. Nach Verdünnen mit Eiswasser, Extrahieren mit Methylenchlorid, Waschen der Extraktionslösung mit Wasser, Trocknen, Filtern und Einengen wird das im Rückstand verbliebene

Produkt durch Vakuumdestillation gereinigt.

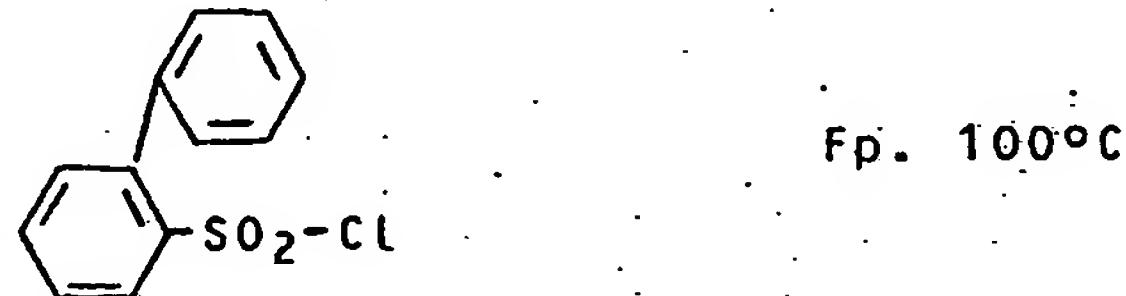
Man erhält 45 g (38 % der Theorie) 2-Methoxy-carbonylbenzolsulfonsäurechlorid vom Siedepunkt 150°C/1 Torr.

Auf die gleiche Weise konnten die nachstehend aufgeführten Verbindungen der Formel (IV) hergestellt werden :

(IV-9)



(IV-10)



(IV-11)



(IV-12)

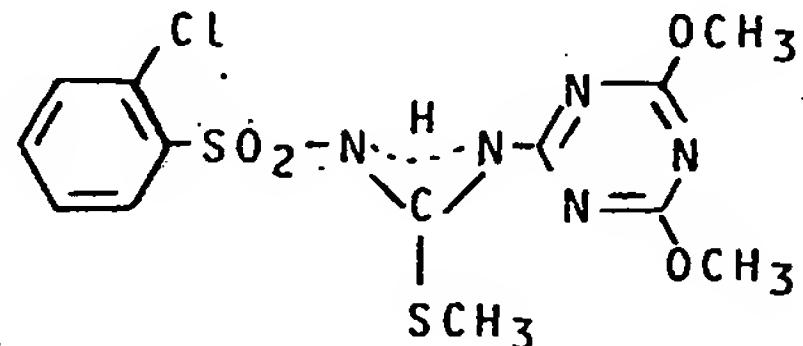


(IV-13)



Beispiele zur Herstellung von Ausgangsstoffen der Formel (VI)

(VI-1)

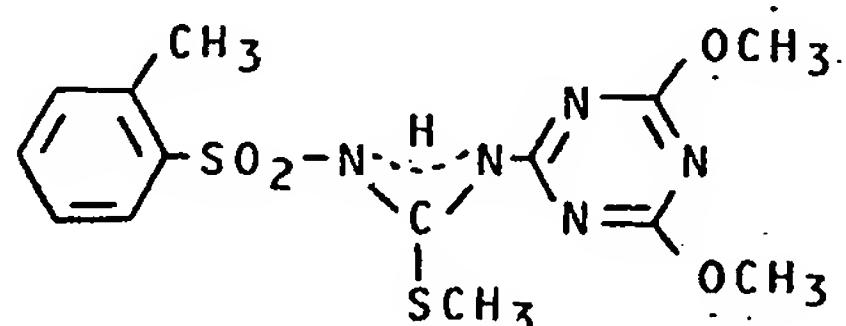


11 g (0,4 Mol) Natriumhydrid (80 %-ig) werden bei 20°C portionsweise zu einer Suspension von 31,2 g (0,2 Mol) 5 2-Amino-4,6-dimethyl-s-triazin in 200 ml Tetrahydrofuran gegeben. Nach zwölfstündigem Rühren werden 60 g (0,2 Mol) N-(2-Chlor-benzolsulfonyl)-S',S''-dimethyl-isodithiocarbamidsäureester dazugegeben, wobei die Reaktionstemperatur auf 60°C ansteigt. Das Reaktionsgemisch wird 5 Stunden bei 10 20°C gerührt, mit 800 ml Wasser verdünnt und filtriert. Nach Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure kristallisiert das Produkt und wird durch Absaugen isoliert.

15 Man erhält 42 g (48 % der Theorie) N'-(4,6-Dimethoxy-s-triazin-2-yl)-N''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-S-methyl-isothioharnstoff vom Schmelzpunkt 176°C.

Auf die gleiche Weise konnten die nachstehend aufgeführten Verbindungen der Formel (VI) hergestellt werden :

(VI-2)

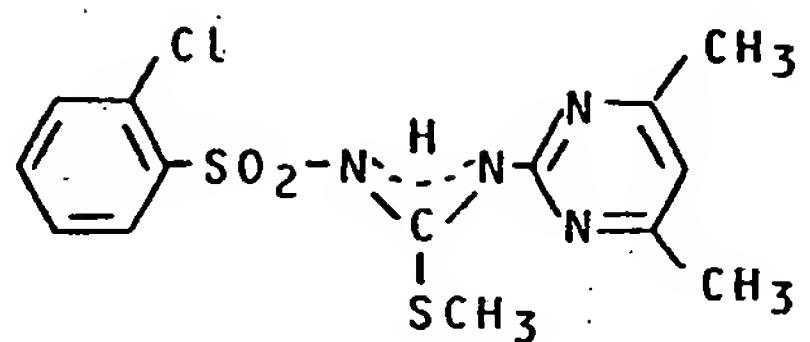


Fp. 159°C

3334455

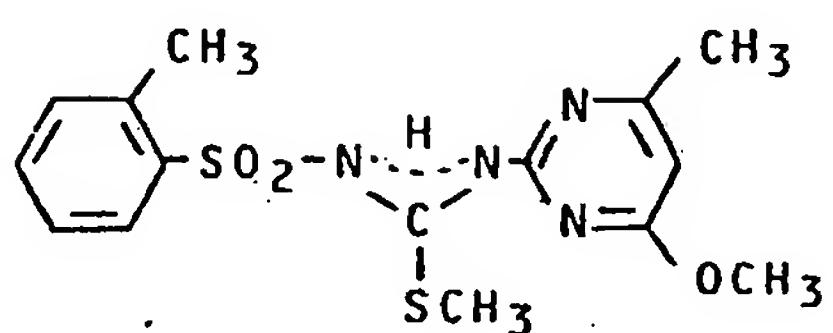
128
118

(VI-3)



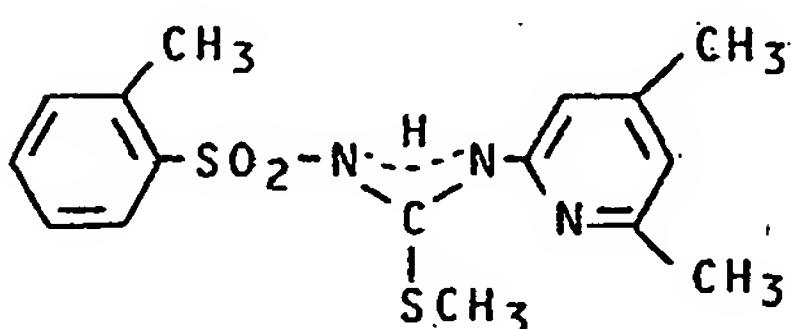
Fp. 157°C

(VI-4)



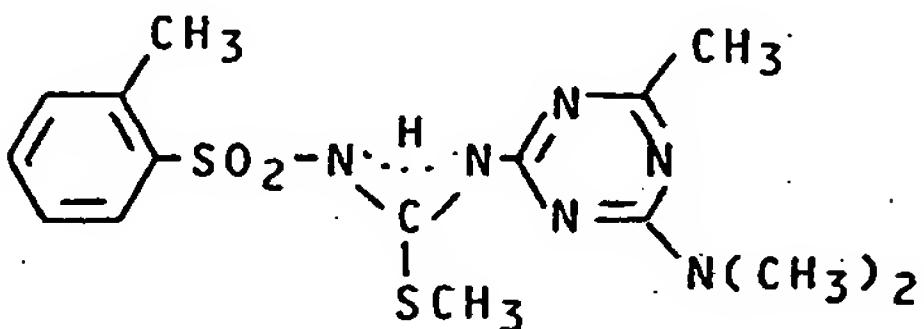
Fp. 163°C

(VI-5)



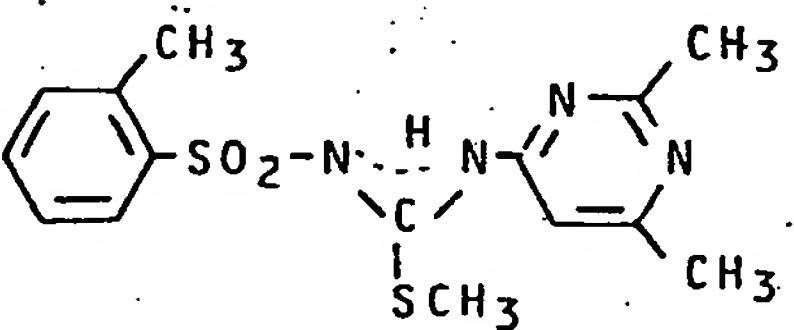
Fp. 118°C

(VI-6)



Fp. 157°C

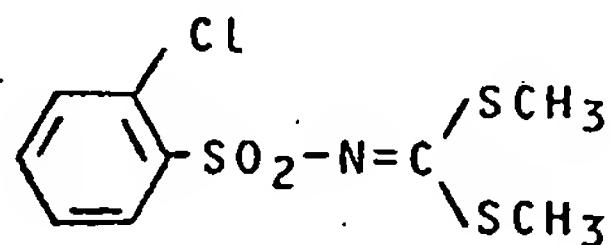
(VI-7)



Fp. 175°C

Beispiele zur Herstellung von Ausgangsstoffen der Formel (VIII) :

(VIII-1).

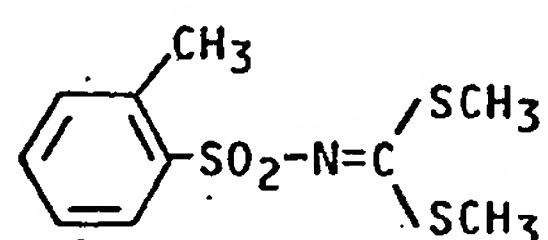


Zu einer Lösung von 20 g (0,1 Mol) 2-Chlor-benzolsulfon-
säureamid in 80 ml Dimethylformamid werden bei 20°C
5 gleichzeitig (aus verschiedenen Tropftrichtern) 8 g
(0,2 Mol) Natriumhydroxid - gelöst in 15 ml Wasser -
und 6 ml (0,11 Mol) Schwefelkohlenstoff tropfenweise ge-
geben. Nach einstündigem Rühren werden 13 ml (0,22 Mol)
10 Methyliodid zugetropft, und das Reaktionsgemisch wird
500 ml Wasser hinzugefügt. Durch Zugabe von
15 500 ml Wasser wird das Produkt ausgefällt und durch Ab-
saugen isoliert.

Man erhält 22,1 g (75 % der Theorie) N-(2-Chlor-benzol-
sulfonyl)-S',S''-dimethyl-isodithiocarbamidsäureester
15 vom Schmelzpunkt 112°C.

Auf die gleiche Weise konnte die folgende Verbindung
der Formel (VIII) hergestellt werden :

(VIII-2)



Fp. 103°C

VerwendungsbeispieleBeispiel A

Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

5 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration

15 in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

20 0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

Bei diesem Test zeigt z.B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele eine ausgezeichnete Wirksamkeit: (4).

Beispiel BWuchshemmung bei Sojabohnen

Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Polyoxyethylen-Sorbitan-
Monolaurat

5

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und füllt mit Wasser auf die gewünschte Konzentration auf.

10 Sojabohnenpflanzen werden im Gewächshaus bis zur vollen Entfaltung des ersten Folgeblattes angezogen. In diesem Stadium werden die Pflanzen tropfnaß mit den Wirkstoffzubereitungen besprüht. Nach 3 Wochen wird bei allen Pflanzen der Zuwachs gemessen und die Wuchshemmung in

15 Prozent des Zuwachses der Kontrollpflanzen berechnet. Es bedeuten 100 % Wuchshemmung den Stillstand des Wachstums und 0 % ein Wachstum entsprechend dem der Kontrollpflanzen.

20 In diesem Test zeigt z.B. die folgende Verbindung gemäß den Herstellungsbeispielen eine ausgezeichnete Wirksamkeit :(4).

Beispiel cWuchshemmung bei Gerste

Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Polyoxyethylen-Sorbitan-
5 Monolaurat

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und füllt mit Wasser auf die gewünschte Konzentration auf.

- 10 Gerstepflanzen werden im Gewächshaus bis zum 2-Blattstadium angezogen. In diesem Stadium werden die Pflanzen tropfnaß mit den Wirkstoffzubereitungen besprüht. Nach 3 Wochen wird bei allen Pflanzen der Zuwachs gemessen und die Wuchshemmung in Prozent des Zuwachses der Kontrollpflanzen berechnet. Es bedeuten 100 % Wuchshemmung den Stillstand des Wachstums und 0 % ein Wachstum entsprechend dem der Kontrollpflanzen.
- 15

- In diesem Test zeien z.B. die folgenden Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen eine ausgezeichnete Wirksamkeit:
20 (4), (16), (72), (73), (74), (75), (77), (78), (79) und (80).

Beispiel DWuchshemmung bei Baumwolle

Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Polyoxyethylen-Sorbitan-Monolaurat

5

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und füllt mit Wasser auf die gewünschte Konzentration auf.

- 10 Baumwollpflanzen werden im Gewächshaus bis zur vollen Entfaltung des 5. Folgeblattes angezogen. In diesem Stadium werden die Pflanzen tropfnäß mit den Wirkstoffzubereitungen besprüht. Nach 3 Wochen wird der Zuwachs der Pflanzen gemessen und die Wuchshemmung in Prozent
- 15 des Zuwachses der Kontrollpflanzen berechnet. Es bedeuten 100 % Wuchshemmung den Stillstand des Wachstums und 0 % ein Wachstum entsprechend dem der Kontrollpflanzen.

- 20 In diesem Test zeigt z.B. die folgende Verbindung gemäß den Herstellungsbeispielen eine ausgezeichnete Wirksamkeit: (4).

ABSTRACT

Text Not Available.

CLAIMS

corresponding document: **US4602938**

We claim:

1. An N,N'-bis-sulphonyl guanidine of the formula ##STR509## in which R@2 represents ##STR510## wherein R@35 and R@36 are identical or different and represent hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, C1 -C4 -alkyl (which may be substituted by fluorine and/or chlorine), C1 -C4 -alkoxy (which may be substituted by fluorine and/or chlorine), C1 -C4 -alkylamino or di-(C1 -C4 -alkyl)-amino, with the proviso that at least one of the radicals R@35 and R@36 is not hydrogen; R@37 represents hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, C1 -C4 -alkyl (which may be substituted by fluorine and/or chlorine) or C1 -C4 -alkoxy (which may be substituted by fluorine and/or chlorine), R@38 represents hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, C1 -C4 -alkyl (which may be substituted by fluorine and/or chlorine), cyano, formyl, C1 -C4 -alkyl-carbonyl or C1 -C4 -alkoxy-carbonyl, and R@39 represents C1 -C4 -alkyl (which may be substituted by fluorine and/or chlorine), C1 -C4 -alkoxy (which may be substituted by fluorine and/or chlorine), amino, C1 -C4 -alkylamino or di(C1 -C4 -alkyl)-amino, or R@38 and R@39 together represent C3 -C4 -alkanediyl; provided that R@37 -R@39 are not tert-butyl groups; R@4 represents C1 -C6 -alkyl (which may be substituted by fluorine, chlorine, bromine, cyano, carboxyl, C1 -C4 -alkoxy-carbonyl, hydroxyl or C1 -C4 -alkoxy), C3 -C6 -cycloalkyl (which may be interrupted by a --SO2 --bridge), C3 -C6 -alkenyl, C3 -C6 -alkynyl, benzyl or phenylethyl (which may be substituted by fluorine, chlorine and/or methyl) or phenyl (which may be substituted by fluorine, chlorine, bromine, hydroxyl, cyano, nitro, amino, C1 -C4 -alkyl, trifluoromethyl, C1 -C4 -alkoxy, trifluoromethoxy, C1 -C4 -alkylthio, trifluoromethylthio, aminosulphonyl or C1 -C4 -alkoxy-carbonyl), or R@4 represents the radical --O--R@8, wherein R@8 represents C1 -C6 -alkyl (which may be substituted by fluorine, chlorine, C1 -C4 -alkoxy, C1 -C4 -alkylthio, C1 -C4 -alkylsulphanyl or C1 -C4 -alkylsulphonyl), C3 -C6 -alkenyl, C3 -C6 -alkynyl, C3 -C6 -cycloalkyl, benzyl (which may be substituted by fluorine, chlorine or methyl) or phenyl (which may be substituted by fluorine, chlorine, bromine, nitro, cyano, C1 -C4 -alkyl, trifluoromethyl, C1 -C4 -alkoxy, trifluoromethoxy, C1 -C4 -alkylthio or trifluoromethylthio); or R@4 represents the radical ##STR511## wherein R@9 represents hydrogen or C1 -C4 -alkyl and R@10 represents C1 -C4 -alkyl (which may be substituted by fluorine, chlorine, bromine, cyano, C1 -C4 -alkoxy or C1 -C4 -alkoxy-carbonyl), C3 -C6 -alkenyl, C3 -C6 -alkynyl, C3 -C6 -cycloalkyl (which may be interrupted by a --SO2 -bridge), benzyl or phenylethyl (which may be substituted by fluorine, chlorine or methyl), phenyl (which may be substituted by fluorine, chlorine, bromine, nitro, cyano, C1 -C4 -alkyl, trifluoromethyl, C1 -C4 -alkoxy, trifluoromethoxy, C1 -C4 -alkylthio or trifluoromethylthio), pyrimidyl, C1 -C4 -alkyl-carbonyl, benzoyl, C1 -C4 -alkoxy-carbonyl, C1 -C4 -alkyl-sulphonyl or phenylsulphonyl (which may be substituted by fluorine, chlorine, bromine or methyl) or R@9 and R@10 together represent C4 -C6 -alkanediyl (which may be interrupted by an oxygen bridge); or R@4 represents the radical ##STR512## wherein R@11 represents hydrogen or C1 -C4 -alkyl and R@12 represents C1 -C4 -alkyl, C3 -C6 -alkenyl, C3 -C6 -alkynyl, C3 -C6 -cycloalkyl, benzyl or phenylethyl (which may be substituted by fluorine, chlorine or methyl) or phenyl (which may be substituted by fluorine, chlorine, bromine, C1 -C4 -alkyl, trifluoromethyl, cyano, nitro, C1 -C4 -alkoxy or trifluoromethoxy), or R@11 and R@12 together represent C4 -C6 -alkanediyl; or R@4 represents ##STR513## which may be substituted by 1 or 2 fluorine, chlorine, bromine, C1 -C4 -alkyl, trifluoromethyl, nitro, cyano or C1 -C4 -alkoxy; R@5 each independently represents alkyl having up to 6 carbon atoms which may be substituted by chlorine, fluorine or bromine; or represents the radical ##STR514## wherein R@16 and R@17 are identical or different and represent hydrogen, halogen,

cyano, nitro, C1 -C6 -alkyl (which may be substituted by -fluorine, chlorine, bromine, cyano, carboxyl, C1 -C4 -alkoxy-carbonyl, C1 -C4 -alkylaminocarbonyl, di-(C1 -C4 -alkyl)-aminocarbonyl, hydroxyl, C1 -C4 -alkoxy, formyloxy, C1 -C4 -alkyl-carbonyloxy, C1 -C4 -alkoxycarbonyloxy, C1 -C4 -alkylamino-carbonyloxy, C1 -C4 -alkylthio, C1 -C4 -alkylsulphanyl, C1 -C4 -alkylsulphonyl, di-(C1 -C4 -alkyl) aminosulphonyl, C3 -C6 -cycloalkyl or phenyl), C2 -C6 -alkenyl (which may be substituted by fluorine, chlorine, bromine, cyano, C1 -C4 -alkoxy-carbonyl, carboxyl or phenyl), C1 -C4 -alkoxy (which may be substituted by fluorine, chlorine, bromine, cyano, carboxyl, C1 -C4 -alkoxy-carbonyl, C1 -C4 -alkylthio, C1 -C4 -alkylsulphanyl or C1 -C4 -alkylsulphonyl), C3 -C6 -alkenoxy (which may be substituted by fluorine, chlorine, bromine, cyano or C1 -C4 -alkoxy-carbonyl), C3 -C6 -alkinoxy or the radical --S(O)p --R@18, wherein p represents the numbers zero, 1 or 2 and R@18 represents C1 -C4 -alkyl (which may be substituted by fluorine, chlorine, bromine, cyano or C1 -C4 -alkoxycarbonyl), C3 -C6 -alkenyl, C3 -C6 -alkinyl, C1 -C4 -alkoxy, C1 -C4 -alkylamino or di-(C1 -C4 -alkyl)-amino, or represents phenyl or phenoxy, C1 -C4 -alkyl-carbonylamino, C1 -C4 -alkoxy-carbonylamino, C1 -C4 -alkylamino-carbonylamino, di-(C1 -C4 -alkyl)-amino-carbonylamino or the radical --CO--R@19, wherein R@19 represents C1 -C6 -alkyl, C1 -C6 -alkoxy, C3 -C6 -alkenoxy, C1 -C4 -alkylthio, C1 -C4 -alkylamino or di-(C1 -C4 -alkyl)-amino (which may be substituted by fluorine and/or chlorine), or represents C1 -C4 -alkylsulphonyloxy, di-(C1 -C4 -alkyl)-aminosulphonylamino or the radical --CH.dbd.N--R@20, wherein R@20 represents C1 -C6 -alkyl (which may be substituted by fluorine, chlorine, cyano, carboxyl, C1 -C4 -alkoxy-carbonyl, C1 -C4 -alkylthio, C1 -C4 -alkylsulphanyl or C1 -C4 -alkylsulphonyl), benzyl (which is optionally substituted by fluorine or chlorine), C3 -C6 -alkenyl or C3 -C6 -alkynyl (which may be substituted by fluorine or chlorine) phenyl which may be substituted by fluorine, chlorine, bromine, C1 -C4 -alkyl, C1 -C4 -alkoxy, trifluoromethyl, trifluoromethoxy or trifluoromethylthio), C3 -C6 -alkenoxy, C3 -C6 -alkynoxy, benzyloxy or C1 -C6 -alkoxy (which may be substituted by fluorine and/or chlorine), or represents amino, C1 -C4 -alkylamino, di-(C1 -C4 -alkyl)-amino, phenylamino, C1 -C4 -alkyl-carbonylamino, C1 -C4 -alkoxycarbonylamino or C1 -C4 -alkyl-sulphonylamino, or represents phenylsulphonylamino (which may be substituted by fluorine, chlorine, bromine or methyl); or represents the radical ##STR515## wherein R@21 represents hydrogen or C1 -C3 -alkyl and R@22 and R@23 are identical or different and represent hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, nitro, cyano, C1 -C4 -alkyl (which may be substituted by fluorine and/or chlorine), C1 -C4 -alkoxy (which may be substituted by fluorine and/or chlorine), carboxyl, C1 -C4 -alkoxycarbonyl, C1 -C4 -alkylsulphonyl or di-(C1 -C4 -alkyl)-aminosulphonyl; or represents the radical ##STR516## wherein R@24 and R@25 are identical or different and represent hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, nitro, cyano, C1 -C4 -alkyl (which may be substituted by fluorine and/or chlorine) or C1 -C4 -alkoxy (which may be substituted by fluorine and/or chlorine); or represents the radical ##STR517## wherein R@26 and R@27 are identical or different and represent hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, nitro, cyano, C1 -C4 -alkyl (which may be substituted by fluorine and/or chlorine), C1 -C4 -alkoxy (which may be substituted by fluorine and/or chlorine), C1 -C4 -alkylthio, C1 -C4 -alkylsulphanyl or C1 -C4 -alkylsulphonyl (which may be substituted by fluorine and/or chlorine), and di-(C1 -C4 -alkyl)-aminosulphonyl or C1 -C4 -alkoxy-carbonyl; or represents the radical ##STR518## wherein R@28 and R@29 are identical or different and represent hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, C1 -C4 -alkyl (which may be substituted by fluorine and/or bromine), C1 -C4 -alkoxy (which is optionally substituted by fluorine and/or chlorine), C1 -C4 -alkylthio, C1 -C4 -alkylsulphanyl or C1 -C4 -alkylsulphonyl (which may be substituted by fluorine and/or chlorine) or di-(C1 -C4 -alkyl)-aminosulphonyl; or represents the radical ##STR519## wherein R@30 and R@31 are identical or different and represent hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, cyano, nitro, C1 -C4 -alkyl (which may be substituted by fluorine and/or chlorine), C1 -C4 -alkoxy (which may be substituted by fluorine and/or chlorine), C1 -C4 -alkylthio, C1 -C4 -alkylsulphanyl or C1 -C4 -alkylsulphonyl (which may be substituted by fluorine and/or chlorine), di-(C1 -C4 -alkyl)-aminosulphonyl or C1 -C4 -alkoxy-carbonyl, and Z represents oxygen, sulphur or the grouping N--Z@1, wherein Z@1 represents hydrogen, C1 -C4 -alkyl (which may be substituted by fluorine, chlorine, bromine or cyano), C3 -C6 -cycloalkyl, benzyl, phenyl (which may be substituted by fluorine, chlorine,

bromine or nitro), C1 -C4 -alkyl-carbonyl, C1 -C4 -alkoxy-carbonyl or di-(C1 -C4 -alkyl)-aminocarbonyl; and M represents hydrogen, one equivalent of sodium, potassium, magnesium, calcium, aluminum, manganese, iron, cobalt or nickel, an ammonium radical which is optionally substituted by C1 -C6 -alkyl (which may be substituted by chlorine), C3 -C6 -alkenyl, C3 -C6 -alkynyl and/or benzyl (which may be substituted by fluorine, chlorine or methyl), or--in the case in which M is bonded to the same nitrogen atom as R@2 --also represents C1 -C6 -alkyl (which may be substituted by fluorine, chlorine or cyano), C3 -C6 -alkenyl, C3 -C6 -alkynyl or benzyl.

2. A compound or adduct according to claim 1, in which R@5 each independently represents the radical ##STR520## and (A) R@16 represents fluorine, chlorine, bromine, methyl, trifluoromethyl, C1 -C2 -alkoxy, difluoromethoxy, trifluoromethoxy, phenyl or C1 -C2 -alkoxycarbonyl and R@17 represents hydrogen; and R@2 represents the radical ##STR521## wherein R@37 represents hydrogen, methyl or methoxy, R@38 represents hydrogen, chlorine, methyl, acetyl or methoxycarbonyl and R@39 represents C1 -C4 -alkyl or C1 -C4 -alkoxy or, together with R@38, represents C3 -C4 -alkanediyl; R@4 represents C1 -C4 -alkoxy, C3 -C4 -alkenoxy, C3 -C4 -alkynoxy, benzyloxy or the radical ##STR522## wherein R@9 represents hydrogen or methyl and R@10 represents C1 -C3 -alkyl, phenyl, acetyl, methoxycarbonyl, phenylsulphonyl or p-toluenesulphonyl; and M represents hydrogen, sodium, potassium or one equivalent of magnesium or calcium; and--in the case in which M represents hydrogen--a 1:1 adduct with hydrochloric acid, sulphuric acid, benzenesulphonic acid or p-toluenesulphonic acid;

or in which

(B) R@16 and R@17 represent hydrogen or R@16 represents chlorine, nitro, methyl, trifluoromethyl or methoxy and R@17 represents fluorine, chlorine, bromine, methyl, trifluoromethyl, cyano, nitro or methoxy; R@2 represents the radical ##STR523## wherein R@37 represents hydrogen, methyl or methoxy, R@38 represents hydrogen, chlorine, methyl, acetyl or methoxycarbonyl and R@39 represents C1 -C4 -alkyl or C1 -C4 -alkoxy or R@38 and R@39 together represent C3 -C4 -alkanediyl; R@4 represents C1 -C4 -alkoxy, C3 -C4 -alkenoxy, C3 -C4 -alkynoxy, benzyloxy or the radical ##STR524## wherein R@9 represents hydrogen or methyl and R@10 represents C1 -C3 -alkyl, phenyl, acetyl, methoxycarbonyl, phenylsulphonyl or p-toluenesulphonyl; and M represents hydrogen, sodium, potassium or one equivalent of magnesium or calcium, and--in the case in which M represents hydrogen--a 1:1 adduct with hydrochloric acid, sulphuric acid, benzene-sulphonic acid or p-toluenesulphonic acid; or

(C) R@16 represents hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, nitro, methyl, trifluoromethyl, C1 -C2 -alkoxy, difluoromethoxy, trifluoromethoxy, phenyl or C1 -C2 -alkoxy-carbonyl and R@17 represents hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, nitro, methyl, trifluoromethyl, C1 -C2 -alkoxy, difluoromethoxy or trifluoromethoxy, R@2 represents the radical ##STR525## wherein R@37 represents hydrogen, methyl or methoxy, R@38 represents hydrogen, chlorine, methyl, acetyl or methoxycarbonyl and R@39 represents C1 -C4 -alkyl or C1 -C4 -alkoxy or R@38 and R@39 together represent C3 -C4 -alkanediyl; R@4 represents C1 -C4 -alkyl (which may be substituted by chlorine, cyano, C1 -C3 -alkoxycarbonyl, hydroxyl or C1 -C2 -alkoxy), or represents C3 -C6 -cycloalkyl, C3 -C4 -alkenyl, C3 -C4 -alkynyl or benzyl, or represents phenyl (which may be substituted by fluorine, chlorine, bromine, nitro, cyano, aminosulphonyl, hydroxyl, amino, methyl, trifluoromethyl, methoxy, trifluoromethoxy, methylthio, trifluoromethylthio or C1 -C2 -alkoxy-carbonyl); and M represents hydrogen, sodium, or potassium or one equivalent of magnesium or calcium, or C1 -C4 -alkyl-, di-(C1 -C4 -alkyl)- or tri-(C1 -C4 -alkyl)-ammonium; and--in the case in which M represents hydrogen--a 1:1 adduct with hydrochloric acid, sulphuric acid, benzene-sulphonic acid or p-toluenesulphonic acid.

3. A 1:1 acid adduct according to claim 1, with an acid selected from the group consisting of hydrogen fluoride, hydrogen chloride, hydrogen bromide, hydrogen iodide, sulphuric acid, phosphoric acid, an alkanesulphonic acid having up to 4 carbon atoms and optionally substituted by fluorine or chlorine, or a benzene- or naphthalene-sulphonic acid which is optionally substituted by fluorine, chlorine or methyl.

4. A compound according to claim 1, wherein such compound is N'-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N"-methoxy-N", N""-bis-(2-chlorobenzenesulphonyl)-guanidine of the formula ##STR526## or its calcium salt or an acid adduct thereof.
5. A compound according to claim 1, wherein such compound is N'-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N"-methoxy-N",N""-bis-(2-methoxycarbonyl- benzenesulphonyl)-guanidine of the formula ##STR527## or an acid adduct thereof.
6. A compound according to claim 5, in the form of the 1:1 adduct withsulphuric acid.
7. A compound according to claim 1, wherein such compound is N'-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N"-methoxy-N",N""-bis-(3-chlorobenzenesul phonyl)-guanidine of the formula ##STR528## or an acid adduct thereof.
8. A plant growth regulating composition comprising a herbicidally or plant growth regulating effective amount of a compound or adduct according to claim 1 in admixture with a diluent.
9. A method of controlling the growth of plants which comprises administering to such plants or to a habitat in which they are grown a plant growth regulating effective amount of a compound or adduct according to claim 1.
10. The method according to claim 9, wherein such compound is N'-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N"-methoxy-N",N""-bis-(2-chlorobenzenesulp honyl)-guanidine, N'-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N"-methoxy-N",N""-bis-(2-methoxycarbonyl-b enzenesulphonyl)guanidine or N'-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N"-methoxy-N",N""-bis-(3-chlorobenzenesulp honyl)-guanidine, or an acid adduct or salt thereof.

DESCRIPTION

corresponding document: **US4602938**

The invention relates to new guanidine derivatives, several processes for their preparation and their use as herbicides and plant growth regulators.

Patent specifications (see, for example, DE-AS (German Published Specification) 1,089,210 and East German Patent Specifications 71,016 and 84,530) have disclosed that various guanidines are potential herbicides, but these compounds have been relatively unimportant hitherto as agents for combating weeds and/or regulating plant growth.

New guanidine derivatives of the general formula ##STR2## have been found, in which R@1 represents hydrogen or the radical --S(O)m --R@5,

wherein

m represents the numbers zero, 1 or 2 and

R@5 represents an optionally substituted radical from the series comprising alkyl, aralkyl, aryl and heteroaryl,

R@2 represents a six-membered aromatic heterocyclic structure which contains at least one nitrogen atom and is substituted by halogen, amino, cyano or formyl and/or by optionally substituted radicals from the series comprising alkyl, alkoxy, alkylamino, dialkylamino, alkylcarbonyl and alkoxy carbonyl, and/or is optionally fused,

R@3 represents hydrogen, an optionally substituted radical from the series comprising alkyl, cycloalkyl, alkenyl, alkinyl and aralkyl, or the radical --S(O)n --R@6,

wherein

n represents the numbers zero, 1 or 2 and

R@6 represents an optionally substituted radical from the series comprising alkyl, aralkyl, aryl and heteroaryl,

R@4 represents hydrogen or hydroxyl, with the proviso that then at least one of the radicals R@1 and/or R@3 is not hydrogen;

and in which furthermore--in the case in which R@3 is not hydrogen-

R@4 represents an optionally substituted radical from the series comprising alkyl, alkenyl, alkinyl, cycloalkyl, aralkyl and aryl, or

R@3 and R@4 together represent alkanediyl which is optionally interrupted by an oxygen atom or by a bridge >N--R@7,

wherein

R@7 represents optionally substituted alkyl, alkylcarbonyl or aryl;

and in which furthermore

R@4 represents the radical --X--R@8,

wherein

X represents oxygen, sulphur, --SO-- or --SO₂, and

R@8 represents an optionally substituted radical from the series comprising C₁ -C₆ -alkyl, alkenyl, alkinyl, cycloalkyl, phenylalkyl and aryl,

and in which furthermore

R@4 represents the radical ##STR3## wherein R@9 represents hydrogen or optionally substituted alkyl and

R@10 represents an optionally substituted radical from the series comprising alkyl, alkenyl, alkinyl, cycloalkyl, aralkyl, aryl, heteroaryl, alkyl- or alkoxy carbonyl and alkyl- or arylsulphonyl, or R@9 and R@10 together represent alkanediyl which is optionally interrupted by an oxygen atom;

and in which furthermore

R@4 represents the radical ##STR4## wherein R@11 represents hydrogen or optionally substituted alkyl and

R@12 represents an optionally substituted radical from the series comprising alkyl, alkenyl, alkinyl, cycloalkyl, aralkyl and aryl or

R@11 and R@12 together represent alkanediyl,

and in which furthermore

R@4 represents trialkylsilyl or the radical ##STR5## wherein q represents the numbers zero or 1,

Y represents oxygen or sulphur and

R@13 and R@14 are identical or different and individually represent optionally substituted radicals from the series comprising alkyl, alkenyl, aralkyl, alkinyl, aryl, alkoxy, alkenoxy, alkinoxy, aralkoxy, aryloxy, alkylthio, alkenylthio, aralkylthio, alkinylthio, arylthio, amino, alkylamino and dialkylamino, or R@13 and R@14 together represent alkanedioxy, oxyalkyleneamino or alkanediamino;

and in which furthermore

R@4 represents an optionally substituted heterocyclic radical,

and in which furthermore

M represents hydrogen, one equivalent of a metal, or an ammonium radical which is optionally substituted by alkyl, alkenyl, alkinyl and/or aralkyl, or--in the case in which M is bonded to the same nitrogen atom as R@2 --also represents an optionally substituted radical from the series comprising alkyl, alkenyl, alkinyl and aralkyl. Furthermore, new 1:1 adducts of compounds of the formula (I),

wherein, in this case,

M represents hydrogen and

R@1, R@2, R@3 and R@4 have the meanings given above,

with strong acids have been found.

In the case in which M represents hydrogen, the new guanidine derivatives illustrated by the general formula (I) occur as mixtures of tautomers of the formulae (IA) and (IB): ##STR6## The ratio in the mixture depends on aggregation-determining factors, such as, for example, temperature, solvent and concentration.

In the case in which, in addition to M, R@3 and/or R@4 also represent hydrogen, the general formula (I) also represents other possible tautomers, as illustrated in the formulae (IC) and (ID): ##STR7##

The new guanidine derivatives of the formula (I) are obtained

(a) in the case in which R@1 represents hydrogen, R@3 represents hydrogen or an optionally substituted radical from the series comprising alkyl, cycloalkyl, alkenyl, alkinyl and aralkyl, M represents hydrogen or an optionally substituted radical from the series comprising alkyl, alkenyl, alkinyl and aralkyl, and the radicals R@2 and R@4 have the meanings given above, if cyano compounds of the formula (II) ##STR8## in which M@1 represents hydrogen or an optionally substituted radical from the series comprising alkyl, alkenyl, alkinyl and aralkyl and R@2 has the meaning given above,

are reacted with amino compounds of the formula (III) ##STR9## in which R@3 represents hydrogen or an optionally substituted radical from the series comprising alkyl, cycloalkyl, alkenyl, alkinyl and aralkyl, and

R@4 has the meaning given above,

or with hydrochlorides of amino compounds of the formula (III),

if appropriate in the presence of diluents, and, if required, the reaction products are treated with acid acceptors; or

(b) in the case in which R@1 represents the radical --S(O)m --R@5,

wherein

m and R@5 have the meanings given above, and

M represents hydrogen or an optionally substituted radical from the series comprising alkyl, alkenyl, alkinyl and aralkyl,

and wherein furthermore

the radicals R@2, R@3 and R@4 have the meanings given above, or in the case in which R@3 represents the radical --S(O)n --R@6,

wherein

n and R@6 have the meanings given above, and

M represents hydrogen or an optionally substituted radical from the series comprising alkyl, alkenyl, alkinyl and aralkyl,

and wherein furthermore

the radicals R@1, R@2 and R@4 have the meanings given above,

if the guanidine derivatives of the formula (I) which are obtainable by the preparation process described above under (a) and in which R@1 represents hydrogen, R@3 represents hydrogen or an optionally

substituted radical from the series comprising alkyl, cycloalkyl, alkenyl, alkinyl and aralkyl, M represents hydrogen or an optionally substituted radical from the series comprising alkyl, alkenyl, alkinyl and aralkyl, and the radicals R@2 and R@4 have the meanings given above, are reacted with halogen/sulphur compounds of the formula (IV)

R@5 --S(O)m --X@1 (IV)

in which

X@1 represents fluorine, chlorine or bromine and

m and R@5 have the meanings given above,

and/or with halogen/sulphur compounds of the formula (V)

R@6 --S(O)n --X@2 (V)

in which

X@2 represents fluorine, chlorine or bromine and

n and R@6 have the meanings given above,

if appropriate in the presence of acid acceptors and, if appropriate, in the presence of diluents; or

(c) in the case in which R@3 represents hydrogen or an optionally substituted radical from the series comprising alkyl, cycloalkyl, alkenyl, alkinyl and aralkyl, and M and the radicals R@1, R@2 and R@4 have the meanings given above,

if isothioureas of the formula (VI) ##STR10## in which R@15 represents optionally substituted alkyl or aralkyl and

M and the radicals R@1 and R@2 have the meanings given above,

are reacted with amino compounds of the formula (III) ##STR11## in which R@3 represents hydrogen or an optionally substituted radical from the series comprising alkyl, cycloalkyl, alkenyl, alkinyl and aralkyl and R@4 has the meaning given above,

or with hydrochlorides of amino compounds of the formula (III),

if appropriate in the presence of acid acceptors and, if appropriate, in the presence of diluents, and, if required, the reaction products are treated with acids; or

(d) in the case in which R@3 represents hydrogen or an optionally substituted radical from the series comprising alkyl, cycloalkyl, alkenyl, alkinyl and aralkyl, and M and the radicals R@1, R@2 and R@4 have the meanings given above,

if guanidine derivatives of the formula (I)

in which

R@3 represents the radical --S(O)n --R@6, wherein

n and R@6 have the meanings given above, and

M and the radicals R@1, R@2 and R@4 have the meanings given above,

are reacted with amino compounds of the formula (III) ##STR12## in which R@3 represents hydrogen or an optionally substituted radical from the series comprising alkyl, cycloalkyl, alkenyl, alkinyl and aralkyl, and

R@4 has the meaning given above,

or with hydrochlorides of amino compounds of the formula (III), if appropriate in the presence of acid acceptors and, if appropriate, in the presence of diluents; or

(e) in the case in which M represents one equivalent of a metal or represents an ammonium radical which is optionally substituted by alkyl, alkenyl, alkinyl and/or aralkyl, and the radicals R@1, R@2, R@3 and R@4 have the meanings given above,

if guanidine derivatives of the formula (I)

in which

M represents hydrogen, and

the radicals R@1, R@2, R@3 and R@4 have the meanings given above,

are reacted with metal hydroxides, hydrides or alkanolates or with organometallic compounds or with ammonia or appropriate amines, if appropriate in the presence of diluents; or

(f) in the case in which 1:1 adducts of guanidine derivatives of the formula (I) with strong acids are to be prepared,

if guanidine derivatives of the formula (I)

in which

M and the radicals R@1, R@2, R@3 and R@4 have the meanings given above, are reacted with strong acids, if appropriate using inert diluents.

The new guanidine derivatives of the formula (I) and their 1:1 adducts with strong acids are distinguished by powerful herbicidal activity and/or are suitable for regulating the growth of certain plants.

Surprisingly, the new compounds of the formula (I) have a substantially better herbicidal and plant growth-regulating action than previously known guanidines having the same direction of action, and exhibit good selectivity in cotton and in various species of cereal.

The invention preferably relates to compounds of the formula (I)

in which

R@1 represents hydrogen or the radical --S(O)m --R@5,

wherein

m represents the numbers zero, 1 or 2 and

R@5 represents alkyl having up to 6 carbon atoms which is optionally substituted by halogen [such as, in particular, fluorine, chlorine and/or bromine],

and wherein furthermore

R@5 represents the radical ##STR13## wherein R@16 and R@17 are identical or different and represent hydrogen, halogen [such as, in particular, fluorine, chlorine and/or bromine], cyano, nitro, C1 - C6 -alkyl [which is optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine, cyano, carboxyl, C1 -C4 -alkoxy-carbonyl, C1 -C4 -alkylaminocarbonyl, di-(C1 -C4 -alkyl)-aminocarbonyl, hydroxyl, C1 -C4 -alkoxy, formyloxy, C1 -C4 -alkyl-carbonyloxy, C1 -C4 -alkoxycarbonyloxy, C1 -C4 -alkylamino-carbonyloxy, C1 -C4 -alkylthio, C1 -C4 -alkylsulphanyl, C1 -C4 -alkylsulphonyl, di-(C1 -C4 -alkyl)-aminosulphonyl, C3 -C6 -cycloalkyl or phenyl], C2 -C6 -alkenyl [which is optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine, cyano, C1 -C4 -alkoxy-carbonyl, carboxyl or phenyl], C1 -C4 -alkoxy [which is optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine, cyano, carboxyl, C1 -C4 -alkoxy-carbonyl, C1 -C4 -alkylthio, C1 -C4 -alkylsulphanyl or C1 -C4 -alkylsulphonyl], C3 -C6 -alkenoxy [which is optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine, cyano or C1 -C4 -alkoxy-carbonyl], C3 -C6 -alkinoxy or the radical --S(O)p --R@18, wherein p represents the numbers zero, 1 or 2 and R@18 represents C1 -C4 -alkyl [which is optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine, cyano or C1 -C4 -alkoxycarbonyl], C3 -C6 -alkenyl, C3 -C6 -alkinyl, C1 -C4 -alkoxy, C1 -C4 -alkylamino or di-(C1 -C4 -alkyl)-amino, or represents phenyl or phenoxy, C1 -C4 -alkyl-carbonylamino, C1 -C4 -alkoxy-carbonylamino, C1 -C4 -alkylamino-carbonylamino, di-(C1 -C4 -alkyl)-amino-carbonylamino or the radical --CO--R@19, wherein R@19 represents C1 -C6 -alkyl, C1 -C6 -alkoxy, C3 -C6 -alkenoxy, C1 -C4 -alkylthio, C1 -C4 -alkylamino or di-(C1 -C4 -alkyl)-amino [which is optionally substituted by fluorine and/or chlorine], or represents C1 -C4 -alkylsulphonyloxy, di-(C1 -C4 -alkyl)-aminosulphonylamino or the radical --CH.dbd.N--R@20, wherein R@20 represents C1 -C6 -alkyl which is optionally substituted by fluorine, chlorine, cyano, carboxyl, C1 -C4 -alkoxycarbonyl, C1 -C4 -alkylthio, C1 -C4 -alkylsulphanyl or C1 -C4 -alkylsulphonyl, benzyl which is optionally substituted by fluorine or chlorine, C3 -C6 -alkenyl or C3 -C6 -alkinyl which is optionally substituted by fluorine or chlorine, phenyl which is optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine, C1 -C4 -alkyl, C1 -C4 -alkoxy, trifluoromethyl, trifluoromethoxy or trifluoromethylthio, C3 -C6 -alkenoxy, C3 -C6 -alkinoxy, benzyloxy or C1 -C6 -alkoxy which is optionally substituted by fluorine and/or chlorine, or represents amino, C1 -C4 -alkylamino, di-(C1 -C4 -alkyl)-amino, phenylamino, C1 -C4 -alkyl-carbonylamino, C1 -

C₄ -alkoxycarbonylamino or C₁ -C₄ -alkyl-sulphonylamino, or represents phenylsulphonylamino which is optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine or methyl;

and wherein furthermore

R@5 represents the radical ##STR14## wherein R@21 represents hydrogen or C₁ -C₃ -alkyl and R@22 and R@23 are identical or different and represent hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, nitro, cyano, C₁ -C₄ -alkyl [which is optionally substituted by fluorine and/or chlorine], C₁ -C₄ -alkoxy [which is optionally substituted by fluorine and/or chlorine], carboxyl, C₁ -C₄ -alkoxycarbonyl, C₁ -C₄ -alkylsulphonyl or di-(C₁ -C₄ -alkyl)-aminosulphonyl;

and wherein furthermore

R@5 represents the radical ##STR15## wherein R@24 and R@25 are identical or different and represent hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, nitro, cyano, C₁ -C₄ -alkyl [which is optionally substituted by fluorine and/or chlorine] or C₁ -C₄ -alkoxy [which is optionally substituted by fluorine and/or chlorine];

and wherein furthermore

R@5 represents the radical ##STR16## wherein R@26 and R@27 are identical or different and represent hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, nitro, cyano, C₁ -C₄ -alkyl [which is optionally substituted by fluorine and/or chlorine], C₁ -C₄ -alkoxy [which is optionally substituted by fluorine and/or chlorine], C₁ -C₄ -alkylthio, C₁ -C₄ -alkylsulphanyl or C₁ -C₄ -alkylsulphonyl [which are optionally substituted by fluorine and/or chlorine], and di-(C₁ -C₄ -alkyl)-aminosulphonyl or C₁ -C₄ -alkoxy-carbonyl,

and wherein furthermore

R@5 represents the radical ##STR17## wherein R@28 and R@29 are identical or different and represent hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, C₁ -C₄ -alkyl [which is optionally substituted by fluorine and/or bromine], C₁ -C₄ -alkoxy [which is optionally substituted by fluorine and/or chlorine], C₁ -C₄ -alkylthio, C₁ -C₄ -alkylsulphanyl or C₁ -C₄ -alkylsulphonyl [which are optionally substituted by fluorine and/or chlorine] or di-(C₁ -C₄ -alkyl)-aminosulphonyl,

and wherein furthermore

R@5 represents the radical ##STR18## wherein R@30 and R@31 are identical or different and represent hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, cyano, nitro, C₁ -C₄ -alkyl [which is optionally substituted by fluorine and/or chlorine], C₁ -C₄ -alkoxy [which is optionally substituted by fluorine and/or chlorine], C₁ -C₄ -alkylthio, C₁ -C₄ -alkylsulphanyl or C₁ -C₄ -alkylsulphonyl [which is optionally substituted by fluorine and/or chlorine], di-(C₁ -C₄ -alkyl)-aminosulphonyl or C₁ -C₄ -alkoxy-carbonyl, and

Z represents oxygen, sulphur or the grouping N--Z@1,

wherein

Z@1 represents hydrogen, C₁ -C₄ -alkyl [which is optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine or cyano], C₃ -C₆ -cycloalkyl, benzyl, phenyl [which is optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine or nitro], C₁ -C₄ -alkyl-carbonyl, C₁ -C₄ -alkoxy-carbonyl or di-(C₁ -C₄ -alkyl)-aminocarbonyl,

and in which furthermore

R@2 represents the radical ##STR19## wherein R@32 and R@34 are identical or different and represent hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, C₁ -C₄ -alkyl [which is optionally substituted by fluorine and/or chlorine] or C₁ -C₄ -alkoxy [which is optionally substituted by fluorine and/or chlorine], with the proviso that at least one of the radicals R@32 and R@34 is not hydrogen, and

R@33 represents hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, cyano or C1 -C4 -alkyl [which is optionally substituted by fluorine and/or chlorine];

and in which furthermore

R@2 represents the radical ##STR20## wherein R@35 and R@36 are identical or different and represent hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, C1 -C4 -alkyl [which is optionally substituted by fluorine and/or chlorine], C1 -C4 -alkoxy [which is optionally substituted by fluorine and/or chlorine], C1 -C4 -alkylamino or di-(C1 -C4 -alkyl)-amino, with the proviso that at least one of the radicals R@35 and R@36 is not hydrogen;

and in which furthermore

R@2 represents the radical ##STR21## wherein R@37 represents hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, C1 -C4 -alkyl [which is optionally substituted by fluorine and/or chlorine] or C1 -C4 -alkoxy [which is optionally substituted by fluorine and/or chlorine],

R@38 represents hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, C1 -C4 -alkyl [which is optionally substituted by fluorine and/or chlorine], cyano, formyl, C1 -C4 -alkyl-carbonyl or C1 -C4 -alkoxy-carbonyl, and R@39 represents C1 -C4 -alkyl [which is optionally substituted by fluorine and/or chlorine], C1 -C4 -alkoxy [which is optionally substituted by fluorine and/or chlorine], amino, C1 -C4 -alkylamino or di-(C1 -C4 -alkyl)-amino, or R@38 and R@39 together represent C3 -C4 -alkanediyl,

and in which furthermore

R@2 represents the radical ##STR22## wherein R@40 and R@41 are identical or different and represent C1 -C4 -alkyl [which is optionally substituted by fluorine and/or chlorine] or C1 -C4 -alkoxy [which is optionally substituted by fluorine and/or chlorine];

and in which furthermore

R@3 represents hydrogen, C1 -C4 -alkyl [which is optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine, cyano, hydroxyl or C1 -C2 -alkoxy], C3 -C6 -cycloalkyl, C3 -C6 -alkenyl, C3 -C6 -alkinyl, benzyl [which is optionally substituted by fluorine, chlorine or methyl] or the radical --S(O)n --R@6,

wherein

n represents the numbers zero, 1 or 2 and

R@6 has the preferred meaning given above for R@5, but is not identical to R@5 in each individual case;

and in which furthermore

R@4 represents hydrogen or hydroxyl, with the proviso that then at least one of the radicals R@1 and R@3 is not hydrogen;

and in which furthermore

--in the case in which R@3 is not hydrogen--R@4 represents C1 -C6 -alkyl [which is optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine, cyano, carboxyl, C1 -C4 -alkoxy-carbonyl, hydroxyl or C1 -C4 -alkoxy], C3 -C6 -cycloalkyl [which is optionally interrupted by a --SO2 -- bridge], C3 -C6 -alkenyl, C3 -C6 -alkinyl, benzyl or phenylethyl [which is optionally substituted by fluorine, chlorine and/or methyl] or phenyl [which is optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine, hydroxyl, cyano, nitro, amino, C1 -C4 -alkyl, trifluoromethyl, C1 -C4 -alkoxy, trifluoromethoxy, C1 -C4 -alkylthio, trifluoromethylthio, aminosulphonyl or C1 -C4 -alkoxycarbonyl], or R@3 and R@4 together represent C4 -C6 -alkanediyl which is optionally interrupted by an oxygen bridge or by a bridge >N--R@7,

wherein

R@7 represents C1 -C4 -alkyl, C1 -C4 -alkylcarbonyl or phenyl [which is optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine, cyano, nitro, C1 -C4 -alkyl, trifluoromethyl or C1 -C4 -alkoxy];

and in which furthermore

R@4 represents the radical --X--R@8,

wherein

X represents oxygen, sulphur, --SO-- or --SO₂-- and

R@8 represents C1 -C6 -alkyl [which is optionally substituted by fluorine, chlorine, C1 -C4 -alkoxy, C1 -C4 -alkylthio, C1 -C4 -alkylsulphinyl or C1 -C4 -alkylsulphonyl], C3 -C6 -alkenyl, C3 -C6 -alkinyl, C3 -C6 -cycloalkyl, benzyl [which is optionally substituted by fluorine, chlorine or methyl] or phenyl [which is optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine, nitro, cyano, C1 -C4 -alkyl, trifluoromethyl, C1 -C4 -alkoxy, trifluoromethoxy, C1 -C4 -alkylthio or trifluoromethylthio];

and in which furthermore

R@4 represents the radical ##STR23## wherein R@9 represents hydrogen or C1 -C4 -alkyl and R@10 represents C1 -C4 -alkyl [which is optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine, cyano, C1 -C4 -alkoxy or C1 -C4 -alkoxy-carbonyl], C3 -C6 -alkenyl, C3 -C6 -alkinyl, C3 -C6 -cycloalkyl [which is optionally interrupted by a --SO₂ bridge], benzyl or phenylethyl [which are optionally substituted by fluorine, chlorine or methyl], phenyl [which is optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine, nitro, cyano, C1 -C4 -alkyl, trifluoromethyl, C1 -C4 -alkoxy, trifluoromethoxy, C1 -C4 -alkylthio or trifluoromethylthio], pyrimidyl, C1 -C4 -alkyl-carbonyl, benzoyl, C1 -C4 -alkoxy-carbonyl, C1 -C4 -alkylsulphonyl or phenylsulphonyl [which is optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine or methyl] or

R@9 and R@10 together represent C4 -C6 -alkanediyl [which is optionally interrupted by an oxygen bridge];

and in which furthermore

R@4 represents the radical ##STR24## wherein R@11 represents hydrogen or C1 -C4 -alkyl and

R@12 represents C1 -C4 -alkyl, C3 -C6 -alkenyl, C3 -C6 -alkinyl, C3 -C6 -cycloalkyl, benzyl or phenylethyl [which are optionally substituted by fluorine, chlorine or methyl] or phenyl [which is optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine, C1 -C4 -alkyl, trifluoromethyl, cyano, nitro, C1 -C4 -alkoxy or trifluoromethoxy], or

R@11 and R@12 together represent C4 -C6 -alkanediyl;

and in which furthermore

R@4 represents tri-(C1 -C4 -alkyl)-silyl or the radical ##STR25## wherein q represents the numbers zero or 1,

Y represents oxygen or sulphur and

R@13 and R@14 are identical or different and individually represent C1 -C4 -alkyl [which is optionally substituted by fluorine, chlorine, cyano or methoxy], C2 -C4 -alkenyl, C3 -C4 -alkinyl, benzyl [which is optionally substituted by fluorine, chlorine or methyl], phenyl [which is optionally substituted by fluorine, chlorine or methyl], C1 -C4 -alkoxy [which is optionally substituted by fluorine, chlorine, cyano or methoxy], C2 -C4 -alenoxy, C3 -C4 -alkenoxy, benzyloxy [which is optionally substituted by fluorine, chlorine and/or methyl], phenoxy [which is optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine, cyano, nitro, methyl, trifluoromethyl or methoxy], C1 -C4 -alkylthio [which is optionally substituted by fluorine, chlorine, cyano or methoxy], C2 -C4 -alkenylthio, benzylthio [which is optionally substituted by fluorine, chlorine or methyl], C3 -C4 -alkinylthio, phenylthio [which is optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine, cyano, nitro, methyl, trifluoromethyl or methoxy], amino, C1 -C4 -alkylamino or di-(C1 -C4 -alkyl)-amino, or together represent C2 -C5 -alkanedioxy, oxy-C1 -C3 -alkylamino or C1 -C3 -alkanediamino;

and in which furthermore

R@4 represents a five-membered or six-membered heterocyclic structure which contains 1 to 3 nitrogen atoms and/or an oxygen or sulphur atom and is optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine, C1 -C4 -alkyl, trifluoromethyl, nitro, cyano or C1 -C4 -alkoxy;

and in which furthermore

M represents hydrogen, one equivalent of sodium, potassium, magnesium, calcium, aluminium, manganese, iron, cobalt or nickel, an ammonium radical which is optionally substituted by C1 -C6 -alkyl [which is optionally substituted by chlorine], C3 -C6 -alkenyl, C3 -C6 -alkinyl and/or benzyl [which is optionally substituted by fluorine, chlorine or methyl], or--in the case in which M is bonded to the same nitrogen atom as R@2 --also represents C1 -C6 -alkyl [which is optionally substituted by fluorine, chlorine or cyano], C3 -C6 -alkenyl, C3 -C6 -alkinyl or benzyl.

The invention furthermore preferably relates to 1:1 adducts of compounds of the formula (I)--as defined above--with hydrohalic acids, such as hydrogen fluoride, chloride, bromide and iodide, with sulphuric acid, phosphoric acid, with alkanesulphonic acids which have up to 4 carbon atoms and are optionally substituted by fluorine or chlorine, or benzene- or naphthalenesulphonic acids which are optionally substituted by fluorine, chlorine or methyl.

The invention relates in particular to compounds of the formula (I)

in which

(A) R@1 represents the radical --S(O)m --R@5,

wherein

m represents the number 2 and

R@5 represents the radical ##STR26## wherein R@16 represents fluorine, chlorine, bromine, methyl, trifluoromethyl, C1 -C2 -alkoxy, difluoromethoxy, trifluoromethoxy, phenyl or C1 -C2 -alkoxycarbonyl and

R@17 represents hydrogen;

and in which furthermore

R@2 represents the radical ##STR27## wherein R@37 represents hydrogen, methyl or methoxy,

R@38 represents hydrogen, chlorine, methyl, acetyl or methoxycarbonyl and

R@39 represents C1 -C4 -alkyl or C1 -C4 -alkoxy or, together with R@38, represents C3 -C4 -alkanediyl;

and in which furthermore

R@3 represents hydrogen, methyl or the radical --S(O)n --R@6,

wherein

n represents the number 2 and

R@6 has the particularly preferred meaning given above for R@5 ;

and in which furthermore

R@4 represents hydroxyl, C1 -C4 -alkoxy, C3 -C4 -alkenoxy, C3 -C4 -alkinoxy, benzyloxy or the radical ##STR28## wherein R@9 represents hydrogen or methyl and

R@10 represents C1 -C3 -alkyl, phenyl, acetyl, methoxycarbonyl, phenylsulphonyl or p-toluenesulphonyl;

and in which furthermore

M represents hydrogen, sodium, potassium or one equivalent of magnesium or calcium; and--in the case in which M represents hydrogen--the 1:1 adducts of the compounds defined above with hydrochloric acid, sulphuric acid, benzenesulphonic acid and p-toluenesulphonic acid;

or in which

(B) R@1 represents hydrogen or the radical --S(O)m --R@5,

wherein

m represents the numbers zero, 1 or 2 and

R@5 represents the radical ##STR29## wherein R@16 and R@17 represent hydrogen or

R@16 represents chlorine, nitro, methyl, trifluoromethyl or methoxy and

R@17 represents fluorine, chlorine, bromine, methyl, trifluoromethyl, cyano, nitro or methoxy; and in which furthermore

R@2 represents the radical ##STR30## wherein R@37 represents hydrogen, methyl or methoxy,

R@38 represents hydrogen, chlorine, methyl, acetyl or methoxycarbonyl and

R@39 represents C1 -C4 -alkyl or C1 -C4 -alkoxy or

R@38 and R@39 together represent C3 -C4 -alkanediyl,

and in which furthermore

R@3 represents hydrogen, methyl or the radical --S(O)n --R@6,

wherein

n represents the numbers zero, 1 or 2 and

R@6 has the particularly preferred meaning given above for R@5 ;

and in which furthermore

R@4 represents hydroxyl, with the proviso that then at least one of the radicals R@1 and R@3 is not hydrogen;

and in which furthermore

R@4 represents C1 -C4 -alkoxy, C3 -C4 -alkenoxy, C3 -C4 -alkinoxy, benzyloxy or the radical ##STR31## wherein R@9 represents hydrogen or methyl and

R@10 represents C1 -C3 -alkyl, phenyl, acetyl, methoxycarbonyl, phenylsulphonyl or p-toluenesulphonyl;

and in which furthermore

M represents hydrogen, sodium, potassium or one equivalent of magnesium or calcium, and--in the case in which M represents hydrogen--the 1:1 adducts of the compounds defined above with hydrochloric acid, sulphuric acid, benzenesulphonic acid and p-toluenesulphonic acid; or in which

(C) R@1 represents hydrogen or the radical --S(O)m --R@5,

wherein

m represents the number zero, 1 or 2 and

R@5 represents the radical ##STR32## wherein R@16 represents hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, nitro, methyl, trifluoromethyl, C1 -C2 -alkoxy, difluoromethoxy, trifluoromethoxy, phenyl or C1 -C2 -alkoxy-carbonyl and

R@17 represents hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, nitro, methyl, trifluoromethyl, C1 -C2 -alkoxy, difluoromethoxy or trifluoromethoxy,

and in which furthermore

R@2 represents the radical ##STR33## wherein R@37 represents hydrogen, methyl or methoxy,

R@38 represents hydrogen, chlorine, methyl, acetyl or methoxycarbonyl and

R@39 represents C1 -C4 -alkyl or C1 -C4 -alkoxy or

R@38 and R@39 together represent C3 -C4 -alkanediyl,

and in which furthermore

R@3 represents hydrogen, with the proviso that then R@1 is not hydrogen, or represents optionally hydroxyl-substituted C1 -C4 -alkyl, or C5 -C6 -cycloalkyl, C3 -C4 -alkenyl or C3 -C4 -alkinyl; benzyl or the radical --S(O)n --R@6,

wherein

n represents the numbers zero, 1 or 2 and

R@6 has the particularly preferred meaning given above for R@5 ;

and in which furthermore

R@4 represents C1 -C4 -alkyl which is optionally substituted by chlorine, cyano, C1 -C3 -alkoxycarbonyl, hydroxyl or C1 -C2 -alkoxy, or represents C3 -C6 -cycloalkyl, C3 -C4 -alkenyl, C3 -C4

-alkinyl or benzyl, or represents phenyl which is optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine, nitro, cyano, aminosulphonyl, hydroxyl, amino, methyl, trifluoromethyl, methoxy, trifluoromethoxy, methylthio, trifluoromethylthio or C₁ -C₂ -alkoxy-carbonyl, or--in the case in which R₁ is not hydrogen--also represents hydrogen; and in which furthermore

M represents hydrogen, sodium, or potassium or one equivalent of magnesium or calcium, or C₁ -C₄ -alkyl-, di-(C₁ -C₄ -alkyl)- or tri-(C₁ -C₄ -alkyl)-ammonium; and--in the case in which M represents hydrogen--the 1:1 adducts of the compounds defined above with hydrochloric acid, sulphuric acid, benzenesulphonic acid and p-toluenesulphonic acid; or in which

(D) R₁ represents the radical --S(O)_m --R₅,

wherein

m represents the number 2 and

R₅ represents the radical ##STR34## wherein R₁₆ represents fluorine, chlorine, bromine, methyl, trifluoromethyl, C₁ -C₂ -alkoxy, difluoromethoxy, trifluoromethoxy or C₁ -C₂ -alkoxy-carbonyl and R₁₇ represents hydrogen;

and in which furthermore

R₂ represents the radical ##STR35## wherein R₄₀ represents methyl, methoxy or ethoxy and

R₄₁ represents methyl, methoxy or ethoxy;

and in which furthermore

R₃ represents hydrogen, methyl or the radical --S(O)_n --R₆,

wherein

n represents the number 2 and

R₆ has the particularly preferred meaning given above for R₅ ;

and in which furthermore

R₄ represents hydroxyl, C₁ -C₄ -alkoxy, C₃ -C₄ -alkenoxy, C₃ -C₄ -alkinoxy, benzyloxy or the radical ##STR36## wherein R₉ represents hydrogen or methyl and

R₁₀ represents C₁ -C₃ -alkyl, phenyl, acetyl, methoxycarbonyl, phenylsulphonyl or p-toluenesulphonyl;

and in which furthermore

M represents hydrogen, sodium or potassium or one equivalent of magnesium or calcium; and--in the case in which M represents hydrogen--the 1:1 adducts of the compounds defined above with hydrochloric acid, sulphuric acid, benzenesulphonic acid and p-toluenesulphonic acid; or in which

(E) R₁ represents hydrogen or the radical --S(O)_m --R₅, wherein

m represents the numbers zero, 1 or 2 and

R₅ represents the radical ##STR37## wherein R₁₆ and R₁₇ both represent hydrogen, or

R₁₆ represents chlorine, nitro, methyl, trifluoromethyl or methoxy and

R₁₇ represents fluorine, chlorine, bromine, methyl, trifluoromethyl, cyano, nitro or methoxy; and in which furthermore

R₂ represents the radical ##STR38## wherein R₄₀ represents methyl, methoxy or ethoxy and

R₄₁ represents methyl, methoxy or ethoxy;

and in which furthermore

R₃ represents hydrogen, methyl or the radical --S(O)_n --R₆,

wherein

n represents the number zero, 1 or 2 and

R₆ has the particularly preferred meaning given above for R₅ ;

and in which furthermore

R₄ represents hydroxyl, with the proviso that then at least one of the radicals R₁ and R₃ is not hydrogen;

and in which furthermore

R@4 represents C1 -C4 -alkoxy, C3 -C4 -alkenoxy, C3 -C4 -alkinoxy, benzyloxy or the radical ##STR39## wherein R@9 represents hydrogen or methyl and
R@10 represents C1 -C3 -alkyl, phenyl, acetyl, methoxycarbonyl, phenylsulphonyl or p-toluenesulphonyl;
and in which furthermore

M represents hydrogen, sodium or potassium or one equivalent of magnesium or calcium, and--in the case in which M represents hydrogen--the 1:1 adducts of the compounds defined above with hydrochloric acid, sulphuric acid, benzenesulphonic acid and p-toluenesulphonic acid;
or in which

(F) R@1 represents hydrogen or the radical --S(O)m --R@5,
wherein

m represents the numbers zero, 1 or 2 and

R@5 represents the radical ##STR40## wherein R@16 represents hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, nitro, methyl, trifluoromethyl, C1 -C2 -alkoxy, difluoromethoxy, trifluoromethoxy or C1 -C2 -alkoxy and

R@17 represents hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, nitro, methyl, trifluoromethyl, C1 -C2 -alkoxy, difluoromethoxy or trifluoromethoxy,
and in which furthermore

R@2 represents the radical ##STR41## wherein R@40 represents methyl, methoxy or ethoxy and
R@41 represents methyl, methoxy or ethoxy;
and in which furthermore

R@3 represents hydrogen, optionally hydroxyl-substituted C1 -C4 -alkyl, C5 -C6 -cycloalkyl, C3 -C4 -alkenyl, C3 -C4 -alkinyl, benzyl or the radical --S(O)n --R@6,
wherein

n represents the numbers zero, 1 or 2 and

R@6 has the particularly preferred meaning given above for R@5 ;
and in which furthermore

R@4 represents C1 -C4 -alkyl which is optionally substituted by chlorine, cyano, C1 -C3 -alkoxycarbonyl, hydroxyl or C1 -C2 -alkoxy, or represents C5 -C6 -cycloalkyl, C3 -C4 -alkenyl, C3 -C4 -alkinyl or benzyl, or represents phenyl which is optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine, nitro, cyano, aminosulphonyl, hydroxyl, amino, methyl, trifluoromethyl, methoxy, trifluoromethoxy, methylthio, trifluoromethylthio or C1 -C2 -alkoxy-carbonyl, or--in the case in which at least one of the radicals R@1 and R@3 is not hydrogen--also represents hydrogen;
and in which furthermore

M represents hydrogen, sodium or potassium or one equivalent of magnesium or calcium, or C1 -C4 -alkyl-, di-(C1 -C4 -alkyl)- or tri-(C1 -C4 -alkyl)-ammonium; and--in the case in which M represents hydrogen--the 1:1 adducts of the compounds defined above with hydrochloric acid, sulphuric acid, benzenesulphonic acid and p-toluenesulphonic acid.

If, for example, O-isopropyl-hydroxylamine hydrochloride and 2-cyanoamino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidine are used as starting materials for process variant (a), the course of the reaction can be represented by the following equation: ##STR42##

If, for example, 2-difluoromethoxy-benzenesulphonyl chloride and N'-(4-methoxy-6-methyl-s-triazin-2-yl)-N"-dimethylamino-guanidine are used as starting materials for process variant (b), the course of the reaction can be represented by the following equation: ##STR43##

If, for example, N'-(4-methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-N"-(2-fluorobenzenesulphonyl)-S-met hyl-isothiourea and diethylamine are used as starting materials for process variant (c), and the ammonium salt initially obtained is treated with hydrochloric acid, the course of the reaction can be represented by the following equation: ##STR44##

If, for example, N'-(4,6-dimethoxy-s-triazin-2-yl)-N"-methoxy-N",N'"-bis-(2-trifluoromethyl - benzenesulphonyl)-guanidine and ammonia are used as starting materials for process variant (d), the course of the reaction can be represented by the following equation: ##STR45##

If, for example, N'-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-N"-methoxy-N'"-(2-trifluoro-methoxy-benz enesulphonyl)-guanidine and potassium ethanolate are used as starting materials for process variant (e), the course of the reaction can be represented by the following equation: ##STR46##

If, for example, N'-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N"-methyl-N'"-(2-methoxycarbonyl-benzenes ulphonyl)-guanidine and trifluoromethane-sulphonic acid are used as starting materials for process variant (f), the course of the reaction can be represented by the following equation: ##STR47##

Formula (II) gives a general definition of the cyano compounds to be used as starting materials for process variant (a). In this formula, M@1 preferably represents hydrogen, C1 -C6 -alkyl [which is optionally substituted by fluorine, chlorine or cyano], C3 -C6 -alkenyl, C3 -C6 -alkinyl or benzyl, in particular hydrogen, and R@2 preferably or particularly has the same meaning as given above within the framework of the definition of substituents for formula (I) as being preferred or particularly preferred respectively.

The following may be mentioned as examples of starting materials of the formula (II): 2-cyanoamino-4,6-dimethyl-pyrimidine, 2-cyanoamino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidine, 2-cyanoamino-4,6-dimethoxypyrimidine, 2-cyanoamino-4-ethoxy-6-methyl-pyrimidine, 2-cyanoamino-4-methyl-6-propoxy-pyrimidine, 2-cyanoamino-4-methyl-6-isopropoxy-pyrimidine, 2-cyanoamino-4-methyl-6-butoxy-pyrimidine, 2-cyanoamino-4-methyl-6-isobutoxypyrimidine, 2-(cyano-N-methyl-amino)-4,6-dimethyl-pyrimidine, 2-(cyano-N-methyl-amino)-4-methoxy-6-methylpyrimidine, 2-cyanoamino-4,6-dimethyl-s-triazine, 2-cyanoamino-4-methoxy-6-methyl-s-triazine, 2-cyanoamino-4,6-dimethoxy-s-triazine, 2-cyanoamino-4-ethoxy-6-methyl-s-triazine, 2-cyanoamino-5-chloro-4,6-dimethyl-pyrimidine and 2-cyanoamino-4,5,6-trimethyl-pyrimidine.

The compound 2-cyanoamino-4,6-dimethyl-pyrimidine of formula (II) is known (see J.Chem.Soc. 1953, 1725-1730). The compounds of the formula (II) are essentially obtained by the following two synthesis routes:

(a@1) in general by reaction of alkali metal or alkaline earth metal salts of cyanamide--such as, for example, sodium cyanamide or calcium cyanamide--with halogen compounds of the formula (VII) Hal@1 --R@2 (VII)

in which

R@2 has the meaning given above and

Hal@1 represents fluorine, chlorine, bromine or iodine, in particular chlorine, if appropriate in the presence of inert diluents, such as, for example, acetone, acetonitrile or dimethylformamide, at temperatures between 0 DEG C. and 150 DEG C., preferably between 10 DEG C. and 100 DEG C.; after the volatile component has been distilled off and the residue has been dissolved in water, the cyano compounds of the formula (II) can be precipitated by acidification, for example with hydrochloric acid, and can be isolated by filtration under suction; or

(a@2) in the case in which R@2 represents a substituted pyrimidyl radical, by reaction of cyanoguanidine ("dicyanodiamide") with .beta.-dicarbonyl compounds, such as, for example, acetylacetone (see J.Chem.Soc. 1953, 1725-1730), acetoacetic acid esters (see J.Prakt.Chem. 77, (1908), 542 and J.Chem.Soc. 1948, 586) or malonic acid esters (see German Patent Specification 158,591).

The 2-cyanoamino-4-hydroxy-6-methyl- or 4,6-dihydro-pyrimidines obtained from acetoacetic acid esters or malonic acid esters can be converted to the corresponding 2-cyanoamino-4-alkoxy-6-methyl- or

-4,6-dialkoxypyrimidines in a customary manner by reaction with alkylating agents, such as, for example, dimethyl sulphate or diethyl sulphate, if appropriate in the presence of diluents, such as, for example, water, methanol, ethanol, n- and iso-propanol, acetone, dioxane or dimethylformamide, and in the presence of acid-binding agents, such as, for example, sodium hydroxide, potassium hydroxide, sodium carbonate or potassium carbonate. If necessary, in order to avoid N-alkylation, acylation is carried out with an acylating agent, such as, for example, acetic anhydride or acetyl chloride, and deacylation is effected with aqueous acids or bases after the alkylation.

The halogen compounds of the formula (VII) are known (see J.Chem.Soc. (C) 1966, 2031; Chem.Pharm.Bull. 11 (1963), 1382-1388; and Arch.Pharm. 295 (1962), 649-657). Amino compounds of the formula (III) which are furthermore to be used as starting materials for process variant (a) are known and can be prepared by processes which are in themselves known (see Chem. Phar.Bull. 15 (1967), 345-349; Bull.Soc.Chem.France 1958, 664; and Synthesis 1976, 682).

In formula (III), R@4 preferably has the same meaning as given above within the framework of the definition of substituents for formula (I) as being preferred, and R@3 preferably represents hydrogen, C1 -C4 -alkyl [which is optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine, cyano, hydroxyl or C1 -C4 -alkoxy], C3 -C6 -cycloalkyl, C3 -C6 -alkenyl, C3 -C6 -alkinyl or benzyl [which is optionally substituted by fluorine, chlorine or methyl].

Particularly preferred starting materials of the formula (III) are those in which R@4 has the same meaning as given above within the framework of the definition of substituents for formula (I) as being particularly preferred, and R@3 represents hydrogen, optionally hydroxylsubstituted C1 -C4 -alkyl, C5 -C6 -cycloalkyl, C3 -C4 -alkenyl, C3 -C4 -alkinyl or benzyl.

As starting materials of the formula (III), the following may be mentioned as examples: ammonia, methylamine, ethylamine, n- and iso-propylamine, n-, iso-, sec.- and tert.-butylamine, cyclopentylamine, cyclohexylamine, allylamine, propargylamine, benzylamine, aniline, 2-fluoro-, 3-fluoro- and 4-fluoro-aniline, 2-chloro-, 3-chloro- and 4-chloro-aniline, 2-bromo-, 3-bromo- and 4-bromo-aniline, 2-nitro-, 3-nitro- and 4-nitro-aniline, 2-amino-, 3-amino- and 4-amino-benzonitrile, 4-aminobenzenesulphonamide, ortho-, meta- and para-phenylenediamine, ortho-, meta- and para-toluidine, 2-trifluoromethyl-, 3-trifluoromethyl- and 4-trifluoromethyl-aniline, 2-methoxy-, 3-methoxy- and 4-methoxy-aniline, 4-trifluoromethylthio-aniline, 2-amino and 4-amino-benzoic acid methyl ester, dimethylamine, diethylamine, dipropylamine, diisopropylamine, dibutylamine, dicyclopentylamine, dicyclohexylamine, diallylamine, dipropargylamine, dibenzylamine, N-methylaniline, O-methyl-hydroxylamine, O-ethyl-hydroxylamine, O-propylhydroxylamine, O-isopropylhydroxylamine, O-butylhydroxylamine, O-isobutyl-hydroxylamine, O-allyl-hydroxylamine, O-propargyl-hydroxylamine, O-benzyl-hydroxylamine, N,O-dimethyl-hydroxylamine, methylhydrazine, N,N-dimethylhydrazine, N,N'-dimethylhydrazine, ethylhydrazine and n- and iso-propylhydrazine as well as the hydrochlorides of these compounds; phenylhydrazine, acethydrazide, methyl hydrazinoformate, benzenesulphonohydrazide and p-toluenesulphonohydrazide.

Formula (I) and the conditions stated above under (b) give a general definition of the guanidine derivatives to be used as starting materials in process (b). In this formula-where it relates to the guanidines to be used as starting materials for process (b)-

R@1 preferably represents hydrogen,

R@3 preferably represents hydrogen, C1 -C4 -alkyl [which is optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine, cyano, hydroxyl or C1 -C4 -alkoxy], C3 -C6 -cycloalkyl, C3 -C6 -alkenyl, C3 -C6 -alkinyl or benzyl [which is optionally substituted by fluorine, chlorine or methyl],

M represents hydrogen, C1 -C6 -alkyl [which is optionally substituted by fluorine, chlorine or cyano], C3 -C6 -alkenyl, C3 -C6 -alkinyl or benzyl and

R@2 and R@4 preferably have the same meanings as given above within the framework of the definition of substituents for formula (I) as being preferred.

Particularly preferred starting materials for process variant (b) are the guanidine derivatives of the formula (I) in which

R@1 represents hydrogen,

R@3 represents hydrogen, optionally hydroxylsubstituted alkyl, C5 -C6 -cycloalkyl, C3 -C4 -alkenyl, C3 -C4 -alkinyl or benzyl,

M represents hydrogen and

R@2 and R@4 have the same meanings as given above within the framework of the definition of substituents for formula (I) as being particularly preferred.

The following may be mentioned as examples of guanidine derivatives of the formula (I) which are to be employed as starting materials in preparation process (b): N'-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4-methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4-ethoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4-propoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4-isopropoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4-butoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4-isobutoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4,6-dimethyl-s-triazin-2-yl)-, N'-(4-methoxy-6-methyl-s-triazin-2-yl)-, N'-(4-ethoxy-6-methyl-s-triazin-2-yl)-, N'-(4,6-dimethoxy-s-triazin-2-yl)-, N'-methyl-N'-(4-methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4,5,6-trimethylpyrimidin-2-yl) and N'-(5-chloro-4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-guanidine, -N"-methylguanidine, -N"-ethylguanidine, -N"-propyl-guanidine, -N"-isopropyl-guanidine, -N"-butyl-guanidine, -N"-isobutyl-guanidine, -N"-sec.-butyl-guanidine, -N"-tert.-butyl-guanidine, -N"-cyclopentyl-guanidine, -N"-cyclohexyl-guanidine, -N"-allylguanidine, -N"-propargyl-guanidine, -N"-benzyl-guanidine, -N"-phenyl-guanidine, -N"-(2-fluoro-phenyl)-, -(3-fluoro-phenyl)- and -(4-fluoro-phenyl)-guanidine, -N"-(2-chloro-phenyl)-, -(3-chloro-phenyl)- and -(4-chloro-phenyl)-guanidine, -N"-(2-bromo-phenyl)-, -(3-bromo-phenyl)- and -(4-bromo-phenyl)-guanidine, -N"-(2-nitro-phenyl)-, -(3-nitro-phenyl)- and -(4-nitro-phenyl)-guanidine, -N"-(2-aminophenyl)-, -(3-aminophenyl)- and -(4-amino-phenyl)-guanidine, -N"-(2-cyano-phenyl)-, -(3-cyano-phenyl)- and -(4-cyano-phenyl)-guanidine, -N"-(4-amino-sulphonyl-phenyl)-guanidine, -N"-(2-hydroxyphenyl)-, -(3-hydroxy-phenyl)- and -(4-hydroxy-phenyl)-guanidine, -N"-(2-methyl-phenyl)-, -(3-methyl-phenyl)- and -(4-methyl-phenyl)-guanidine, -N"-(2-trifluoromethylphenyl)-, -(3-trifluoromethyl-phenyl)- and -(4-trifluoromethyl-phenyl)-guanidine, -N"-(2-methoxy-phenyl)-, -(3-methoxy-phenyl)- and -(4-methoxy-phenyl)-guanidine, -N"-(2-trifluoromethoxy-phenyl)- and -(4-trifluoromethoxyphenyl)-guanidine, -N"-(4-trifluoromethylthio-phenyl)-guanidine, N"-(2-methoxycarbonylphenyl)- and -(4-methoxycarbonyl-phenyl)-guanidine, -N",N"-dimethyl-guanidine, -N",N"-diethyl-guanidine, -N",N"-dipropylguanidine, -N",N"-diisopropyl-guanidine, -N",N"-dibutyl-guanidine, -N",N"-diisobutyl-guanidine. -N",N"-dicyclopentyl-guanidine, -N",N"-dicyclohexyl-guanidine, -N",N"-diallyl-guanidine, -N",N"-dipropargyl-guanidine, -N",N"-dibenzyl-guanidine, -N"-methyl-N"-phenylguanidine, -N"-methoxy-guanidine, -N"-ethoxy-guanidine, -N"-propoxy-guanidine, -N"-isopropoxy-guanidine, -N"-butoxy-guanidine, -N"-isobutoxy-guanidine, -N"-allyloxy-guanidine, -N"-propargyloxy-guanidine, -N"-benzyloxy-guanidine, -N"-methyl-N"-methoxy-guanidine, -N"-methylamino-guanidine, -N"-dimethylamino-guanidine, -N"-methyl-N"-methylamino-guanidine, -N"-ethylamino-guanidine, -N"-propylamino-guanidine, -N"-isopropylamino-guanidine, -N"-morpholino-guanidine, -N"-acetamino-guanidine, -N"-methoxycarbonylamino-guanidine, -N"-benzenesulphonylamino-guanidine and -N"-p-toluenesulphonylamino-guanidine.

The guanidine derivatives of the formula (I) which are to be used as starting materials for process (b) have largely not yet been described in the literature and can be prepared by process (a) according to the invention.

Formulae (IV) and (V) give general definitions of the halogen/sulphur compounds furthermore to be

used as starting materials in process (b). In these formulae, m, n, R@5 and R@6 preferably or particularly have the same meanings as given above within the framework of the definition of substituents for formula (I) as being preferred or particularly preferred respectively, and X@1 and X@2 preferably and particularly preferably represent chlorine.

The following may be mentioned as starting materials of the formulae (IV) and (V): 2-chloro-, 2-fluoro-, 2-bromo-, 2-nitro-, 2-methyl-, 2-methoxycarbonyl-, 2-ethoxycarbonyl-, 2-methoxy-, 2-ethoxy-, 2-phenyl-, 2-trifluoromethyl-, 2-difluoromethoxy-, 2-trifluoromethoxy-, 2-phenoxy-, 2-methyl-5-chloro-, 2,5-dichloro- and 2-chloro-5-trifluoromethyl-benzenesulphonyl chloride and the corresponding sulphenyl and sulphinyl chlorides.

Halogen/sulphur compounds of the formulae (IV) and (V) are known (see Chemistry Lett. 1978, 951; EP-PA 23,422, 35,893, 42,731, 44,808, 44,809, 51,466, 64,804 and 70,041; U.S. Pat. Nos. 2,929,820, 4,282,242 and 4,372,778; and J.Org.Chem. 33 (1968), 2104).

The compounds of the formulae (IV) and (V), in which m and n respectively represent the number 2, are essentially obtained by the two following methods of synthesis:

(b@1) by reacting the corresponding sulphonic acids R@5 --SO₃ H or R@6 --SO₃ H or their alkali metal or alkaline earth metal salts with halogenating agents, such as, for example, phosphorus (V) chloride (phosphorus pentachloride), phosphoryl chloride (phosphoroxychloride), thionyl chloride, phosgene or benzotrichloride, if appropriate in the presence of catalysts, such as, for example, pyridine or dimethylformamide, and, if appropriate, using inert diluents, such as, for example, methylene chloride, chloroform, acetonitrile, chlorobenzene and/or sulpholane, at temperatures between -20 DEG C. and +150 DEG C., preferably between 0 DEG C. and +100 DEG C.; after dilution with water, the sulphonyl chlorides--if they are obtained in crystalline form--can be isolated by filtration under suction or can be purified by extraction with a water-immiscible solvent, such as, for example, methylene chloride, diethyl ether or hexane, washing and drying of the extracts, evaporating down and recrystallization or distillation; or

(b@2) in the case in which X@1 and X@2 represent chlorine and R@5 and R@6 represent an aromatic radical, in a manner which is known in itself (see J.Org.Chem. 25 (1960), 1824; DE-OS (German Published Specification) 2,308,262 and EP-PA 59,241) by reacting appropriate amino compounds R@5 --NH₂ and R@6 --NH₂ respectively with sodium nitrite and hydrochloric acid, if appropriate in the presence of acetic acid, at temperatures between -10 DEG C. and +20 DEG C., preferably between -5 DEG C. and +10 DEG C., and then (in situ) with sulphur dioxide or a salt of sulphurous acid, such as, for example, sodium sulphite or sodium bisulphite, in the presence of a copper compound, such as, for example, copper chloride or copper sulphate, as a catalyst, at temperatures between 0 DEG C. and 80 DEG C., preferably between 10 DEG C. and 60 DEG C.

Working up can be carried out in a customary manner: on dilution with water, the sulphonyl chlorides are obtained in general in crystalline form, and can be isolated by filtering them off under suction. However, they can also be extracted from the aqueous dispersion with a solvent which is virtually water-immiscible, such as, for example, methylene chloride or diethyl ether, and can be dried, and purified by vacuum distillation.

Formula (VI) gives a definition of the isothioureas to be used as starting materials in process (c). In this formula, R@5 preferably represents C₁ -C₄ -alkyl or benzyl, in particular methyl, and R@1, R@2 and M preferably or particularly have the same meanings as given above within the framework of the definition of substituents for formula (I) as being preferred or particularly preferred.

The following may be mentioned as examples of the starting materials of the formula (VI): N'-(4,6-dimethoxy-s-triazin-2-yl)-, N'-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4-methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-

, N'-(4-ethoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4-propoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4-isopropoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4-butoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4-isobutoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-, N'-(4,6-dimethyl-s-triazin-2-yl)-, N'-(4-methoxy-6-methyl-s-triazin-2-yl)-, N'-(4-ethoxy-6-methyl-s-triazin-2-yl)-, N'-(4,5,6-trimethylpyrimidin-2-yl)- and N'-(5-chloro-4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-, -N''-(2-fluoro-benzenesulphonyl)-, -N''-(2-chloro-benzenesulphonyl)-, -N''-(2-bromo-benzenesulphonyl)-, -N''-(2-nitro-benzenesulphonyl)-, -N''-(2-methylbenzenesulphonyl)-, -N''-(2-methoxycarbonyl-benzenesulphonyl)-, -N''-(2-ethoxycarbonyl-benzenesulphonyl)-, -N''-(2-methoxy-benzenesulphonyl)-, -N''-(2-ethoxybenzenesulphonyl)-, -N''-(2-phenyl-benzenesulphonyl)-, -N''-(2-trifluoromethyl-benzenesulphonyl)-, -N''-(2-difluoromethoxy-benzenesulphonyl)-, -N''-(2-trifluoromethoxy-benzenesulphonyl)-, -N''-(2-phenoxy-benzenesulphonyl)-, -N''-(2-methyl-5-chloro-benzenesulphonyl)-, -N''-(2,5-dichloro-benzenesulphonyl)- and -N''-(2-chloro-5-trifluoromethyl-benzenesulphonyl)-S-methyl-isothiourea.

Isothioureas of the formula (VI) are known (see EP-PA 5,986). These compounds are obtained in a manner which is in itself known, by reacting appropriate isodithiocarbamic acid derivatives of the formula (VIII) ##STR48## in which R@1 and R@15 have the meanings given above,

with amino-hetarenes of the formula (IX)

M--NH--R@2 (IX)

in which

M and R@2 have the meanings given above,

if appropriate in the presence of a base which is strong but slightly nucleophilic, such as, for example, sodium hydride, and, if appropriate, in the presence of a diluent, such as, for example, tetrahydrofuran, dioxane, 1,2-dimethoxyethane, dimethylformamide or dimethyl sulphoxide, at temperatures between -20 DEG C. and 100 DEG C., preferably between 0 DEG C. and +80 DEG C. Working up can be carried out by customary methods, for example by dilution with water and acidification, for example with hydrochloric acid, after which the products of the formula (VI), which are obtained in crystalline form, can be isolated by filtration under suction.

Formula (VIII) gives a definition of the isodithiocarboxylic acid derivatives required as intermediate products. In this formula, R@1 and R@15 preferably or particularly have the same meanings as given above within the framework of the definition of substituents for formula (I) or (VI) as being preferred or particularly preferred.

The following may be mentioned as examples of the compounds of the formula (VIII): N-(2-fluoro-benzenesulphonyl), N-(2-chloro-benzenesulphonyl), N-(2-bromobenzenesulphonyl), N-(2-nitro-benzenesulphonyl), N-(2-methyl-benzenesulphonyl), N-(2-methoxycarbonyl-benzenesulphonyl), N-(2-ethoxycarbonyl-benzenesulphonyl), N-(2-methoxy-benzenesulphonyl), N-(2-ethoxy-benzenesulphonyl), N-(2-phenyl-benzenesulphonyl), N-(2-difluoromethoxybenzenesulphonyl), N-(2-trifluoromethoxy-benzenesulphonyl), N-(2-phenoxy-benzenesulphonyl), N-(2-methyl-5-chloro-benzenesulphonyl), N-(2,5-dichloro-benzenesulphonyl) and N-(2-chloro-5-trifluoromethyl-benzenesulphonyl) S',S"-dimethyl isodithiocarbamate.

The isodithiocarbamic acid derivatives of the formula (VIII) largely have not yet been described in the literature. These compounds are obtained in a manner which is in itself known (see Chem.Ber. 99 (1966), 2885) by reacting amino compounds of the formula (X)

R@1 --NH2 (X)

in which

R@1 has the meaning given above,

with carbon disulphide in the presence of a strong base, such as, for example, sodium hydroxide, and, if appropriate, in the presence of diluents, such as, for example, water and dimethylformamide, at temperatures between -20 DEG C. and +150 DEG C., preferably between 0 DEG C. and 100 DEG C., followed by reaction (in situ) with an alkylating agent of the formula (XI)

Hal@2 --R@15 (XI)

in which

R@15 has the meaning given above and

Hal@2 represents chlorine, bromine or iodine, at temperatures between -20 DEG C. and +150 DEG C., preferably between 0 DEG C. and 100 DEG C.

The products of the formula (VIII), which are obtained in crystalline form after dilution with water, can be isolated by filtration under suction.

In formula (X), R@1 preferably or particularly has the same meaning as given above within the framework of the definition of substituents for formula (I) as being preferred or particularly preferred.

The following may be mentioned as examples of the compounds of the formula (X): 2-fluoro-, 2-chloro-, 2-bromo-, 2-nitro-, 2-methyl-, 2-methoxycarbonyl-, 2-ethoxycarbonyl-, 2-methoxy-, 2-ethoxy-, 2-phenyl-, 2-difluoromethoxy-, 2-trifluoromethoxy-, 2-phenoxy-, 2-methyl-5-chloro-, 2,5-dichloro- and 2-chloro-5-trifluoromethylbenzenesulphonamide.

Some of the amino compounds of the formula (X) are known (see EP-PA 23,422, 30,140, 35,893, 44,807, 44,808, 44,809, 51,466, 64,804, 70,041 and 70,802; and U.S. Pat. No. 4,372,778).

These compounds are obtained in a manner which is in itself known, by reacting appropriate chlorine compounds R@1 --Cl with ammonia, if appropriate using inert diluents, such as, for example, diethyl ether or tetrahydrofuran, at temperatures between -20 DEG C. and +100 DEG C., preferably between 0 DEG C. and 50 DEG C. The products of the formula (X), which are obtained in crystalline form in this procedure, can be isolated by filtration under suction.

Examples of suitable precursors of the formula R@1 --Cl and methods of preparing these are given above in the description of the starting materials for process (b).

In formula (XI), R@1 preferably represents C1 -C4 -allyl or benzyl, in particular methyl, and Hal@2 represents chlorine, bromine or iodine.

The following may be mentioned as examples of compounds of the formula (XI): methyl chloride, methyl bromide, methyl iodide, ethyl chloride, ethyl bromide and ethyl iodide, as well as benzyl chloride and benzyl bromide.

The compounds of the formula (XI) are known.

Formula (IX) gives a definition of the aminohetarenes furthermore to be used as intermediate products. In this formula, R@2 preferably or particularly represents the same radicals as given within the framework of the definition of substituents for formula (I) as being preferred or particularly preferred, and M preferably represents hydrogen, sodium or potassium or one equivalent of magnesium or calcium, in particular hydrogen.

The following may be mentioned as examples of the compounds of the formula (IX): 4,6-dimethyl-, 4,5,6-trimethyl-, 5-chloro-4,6-dimethyl-, 4-methoxy-6-methyl-, 4-ethoxy-6-methyl-, 4-propoxy-6-methyl-, 4-isopropoxy-6-methyl-, 4-butoxy-6-methyl-, 4-isobutoxy-6-methyl- and 4,6-dimethoxy-2-amino-pyrimidine as well as 4,6-dimethyl-, 4-methoxy-6-methyl-, 4-ethoxy-6-methyl- and 4,6-dimethoxy-2-amino-s-triazine.

Compounds of the formula (IX) are known and can be prepared by processes which are in themselves known (see Chem.Pharm.Bull. 11 (1963), 1382-1388; and U.S. Pat. No. 4,299,960).

Formula (III) gives a definition of the amino compounds furthermore to be used as starting materials in process (c) according to the invention. The preferred and particularly preferred meanings of the formula (III) are listed above within the framework of the description of the starting materials for process (a).

Formula (I) and the conditions stated above under (d) give general definitions of the guanidine derivatives to be used as starting materials in process (d).

In formula (I)--where it relates to the quanidine derivatives to be used as starting materials for process (d)--R@1 and R@3 preferably represent the radicals --S(O)m --R@5 and --S(O)n --R@6 respectively, wherein m and n and R@5 and R@6 preferably or particularly have the same meanings as given above within the framework of the definition of substituents for formula (I) as being preferred or particularly preferred; furthermore, R@2, R@4 and M preferably or particularly have the same meanings as given above within the framework of the definition of substituents for formula (I) as being preferred or particularly preferred.

The following may be mentioned as examples of the compounds of the formula (I) which are to be used as starting materials in process (d): N'-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-N"-methoxy-N",N""-bis-(2-chlorobenzenesulphonyl)-, -N",N""-bis-(2-bromo-benzenesulphonyl)-, -N",N""-bis-(2-fluorobenzenesulphonyl)-, -N",N""-bis-(2-methoxy-benzenesulphonyl)-, -N",N""-bis-(2-methylbenzenesulphonyl)- and -N",N""-bis-(2-methoxycarbonyl-benzenesulphonyl)-guanidine.

The guanidine derivatives of the formula (I) which are to be used as starting materials for process (d) have not been described in the literature hitherto. They can be obtained by the preparation processes described above under (b).

Formula (III) gives a definition of the amino compounds furthermore to be used as starting materials in process (c) according to the invention. The preferred and particularly preferred meanings of R@3 and R@4, as well as examples of compounds of the formula (III), are given above in the description of the starting materials for process (a).

Formula (I) and the conditions stated above under (c) give definitions of the guanidine derivatives to be used as starting materials in process (e). In formula (I)--where it relates to guanidine derivatives to be used as starting materials for process (e)--M represents hydrogen and the radicals R@1, R@2, R@3 and R@4 preferably or particularly have the same meanings as given above within the framework of the definition of substituents for formula (I) as being preferred or particularly preferred.

The following may be mentioned as examples of compounds of the formula (I) which are to be used as starting materials in process (e): N'-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-N"-methoxy-N",N""-bis-(2-fluorobenzenesulphonyl)-, -N",N""-bis-(2-chloro-benzenesulphonyl)-, -N",N""-bis-(2-bromo-benzenesulphonyl)-, -N",N""-bis-(2-methoxy-benzenesulphonyl)-, -N",N""-bis-(2-methylbenzenesulphonyl)- and -N",N""-bis-(2-methoxycarbonyl-benzenesulphonyl)-guanidine as well as N'-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N"-methoxy-N""-(2-fluoro-benzenesulphonyl)-, -N",-(2-chloro-

benzenesulphonyl)-, -N'''-(2-bromo-benzenesulphonyl)-, -N'''-(2-methyl-benzenesulphonyl)-, -N'''-(2-methoxy-benzenesulphonyl)- and -N'''-(2-methoxycarbonyl-benzenesulphonyl)-guanidine.

The guanidine derivatives of the formula (I) which are to be used as starting materials for process (e) have not been described in the literature hitherto. They can be obtained by the preparation processes described above under (a), (b), (c) and (d).

The following may be mentioned as examples of metal hydroxides, hydrides or alkanolates or organometallic compounds which are to be used for process (e): lithium hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide, magnesium hydroxide and calcium hydroxide, lithium hydride, sodium hydride and calcium hydride, sodium methylate and ethylate, potassium methylate and ethylate and potassium tert.-butylate, as well as butyl-lithium and isopropyl-magnesium chloride.

The following may be mentioned as examples of the amines which may, if appropriate, be used in process (e): isopropylamine, diisopropylamine, isobutylamine, sec.-butylamine, tert.-butylamine, diisobutylamine, trimethylamine, triethylamine, dibenzylamine and ethyldiisopropylamine.

Formula (I) gives a definition of the guanidine derivatives to be used as starting materials in process (f). In formula (I), R@1, R@2, R@3, R@4 and M preferably or particularly have the same meanings as given above within the framework of the definition of substituents for formula (I) as being preferred or particularly preferred. Examples of compounds of the formula (I), which can also be used as starting materials in process (f), are given above in the description of the starting materials for process (e).

In process (f), strong acids are employed as starting materials. These are preferably hydrohalic acids, such as hydrogen fluoride, hydrogen chloride, hydrogen bromide and hydrogen iodide, and furthermore sulphuric acid and phosphoric acid or alkanesulphonic acids which have up to 4 carbon atoms and are optionally substituted by fluorine or chlorine, such as, for example, methanesulphonic acid, ethanesulphonic acid, chloromethanesulphonic acid, 2-chloroethanesulphonic acid and trifluoromethanesulphonic acid, and also benzenesulphonic acid, p-toluenesulphonic acid, naphthalene-1-sulphonic acid, naphthalene-2-sulphonic acid, naphthalene-1,4-. -1,5-, -1,6-, -2,6- and -2,7-disulphonic acid. Hydrochloric acid (hydrogen chloride), sulphuric acid, benzenesulphonic acid and p-toluenesulphonic acid are particularly preferred.

Process (a) is preferably carried out using diluents. Suitable diluents are all inert organic solvents. Alcohols, such as, for example, methanol, ethanol, n- and iso-propanol, and n-, iso-, sec.- and tert.-butanol, are particularly suitable. Ethanol is particularly preferred as the solvent.

Virtually all customarily used acid-binding agents can be employed as acid acceptors. These include, in particular, alkali metal and alkaline earth metal hydroxides, alkali metal and alkaline earth metal carbonates, ammonia (if appropriate aqueous ammonia), and aliphatic, aromatic or heterocyclic amines, such as triethylamine, N,N-dimethylaniline, N,N-dimethyl-benzylamine, pyridine, diazabicyclooctane and diazabicycloundecene (DBU).

In process (a), the reaction temperature can be varied within a relatively wide range. In general, the reaction is carried out at between 0 DEG C. and 150 DEG C., preferably between 20 DEG C. and 120 DEG C. Process (a) is generally carried out under atmospheric pressure.

To carry out process (a) according to the invention, in general between 0.5 and 5 mols, preferably between 1 and 3 mols, of amino compound of the formula (III) or of its hydrochloride are employed per mol of cyano compound of the formula (II).

The starting materials of the formulae (II) and (III) and, if appropriate, the diluent are generally combined at room temperature or with slight external cooling, and the reaction mixture is stirred, if appropriate at elevated temperature, until the reaction is complete.

Working up and isolation of the new compounds of the formula (I) are carried out by customary methods: the solution is diluted--if appropriate after cooling and if appropriate after filtration--with water, or is evaporated down in vacuo and the residue dissolved in water, and the solution, if necessary after filtration, is brought, if required, to a slightly alkaline pH value by adding one of the abovementioned acid acceptors. The products of the formula (I) are obtained in crystalline form in this procedure, and can be isolated by filtration under suction.

Process (b) according to the invention, for the preparation of the new compounds of the formula (I), is preferably carried out using diluents.

Suitable diluents are virtually all inert organic solvents, but aprotic polar solvents are preferred. These include optionally halogenated hydrocarbons, such as, for example, methylene chloride, chloroform, toluene and chlorobenzene, nitriles, such as, for example, acetonitrile and propionitrile, dimethylformamide, dimethylacetamide, dimethyl sulphoxide, sulpholane, hexamethylphosphoric acid triamide, 1,2-dimethoxyethane, pyridine and 2-methyl-5-ethyl-pyridine.

Virtually all customarily used acid-binding agents can be employed as acid acceptors in process (b). These include, in particular, alkali metal and alkaline earth metal hydroxides, alkali metal and alkaline earth metal hydrides, organometallic compounds, such as butyllithium, and also aliphatic, aromatic or heterocyclic amines, such as trimethylamine, triethylamine, N,N-dimethylaniline, N,N-dimethylbenzylamine, diazabicyclooctane (DABCO), diazabicycloundecene (DBU), pyridine and 2-methyl-5-ethyl-pyridine.

In process (b), the reaction temperatures can be varied within a relatively wide range. In general, the reaction is carried out at between -80 DEG C. and +100 DEG C., preferably between -30 DEG C. and +50 DEG C. Process (b) according to the invention is carried out in general under atmospheric pressure.

To carry out process (b) according to the invention, in general between 0.5 and 5 mols, preferably between 1 and 3 mols, of halogen/sulphur compound of the formula (IV) or (V) are employed per mol of guanidine intermediate product of the formula (I).

The reaction components are usually combined at room temperature or with external cooling, and the reaction mixture is stirred until the reaction is complete.

Working up and isolation of the new compounds are carried out by customary methods: the mixture is shaken with water and a water-immiscible solvent, such as, for example, methylene chloride, chloroform or toluene, if appropriate after volatile components have been distilled off, and the organic phase is washed with water, dried, filtered and evaporated down. The products of the formula (I) which remain in the residue are crystallised by digestion with organic solvents, such as, for example, diethyl ether, ethyl acetate, ethanol or isopropanol, and if required are purified by recrystallization.

Process (c) according to the invention, for the preparation of compounds of the formula (I), is preferably carried out using diluents. Suitable diluents are virtually all inert organic solvents. These include, in particular, optionally chlorinated hydrocarbons, such as, for example, chloroform, carbon tetrachloride, toluene, xylene, chlorobenzene and 1,2-dichlorobenzene, ethers, such as, for example, diisopropyl ether and dibutyl ether, tetrahydrofuran, dioxane, 1,2-dimethoxyethane and diglycol dimethyl ether (diglyme), nitriles, such as, for example, acetonitrile and propionitrile, as well as dimethylformamide,

dimethylacetamide, dimethyl sulphoxide and sulpholane.

Acid-binding agents which have nucleophilic properties which do not compete significantly with those of the amino compounds of the formula (III) are employed as acid acceptors in process (c). Examples of acid acceptors which may be mentioned are alkali metal and alkaline earth metal carbonates, such as, for example, potassium carbonate and calcium carbonate, tertiary amines, such as, for example, triethylamine, N,N-dimethylaniline and N,N-dimethylbenzylamine, as well as nitrogen heterocycles, such as, for example, pyridine, diazabicyclooctane (DABCO) and diazabicycloundecene (DBU).

In process (c), the reaction temperature can be varied within a relatively wide range. In general, the reaction is carried out at between 0 DEG C. and 200 DEG C., preferably between 20 DEG C. and 120 DEG C. Process (c) is carried out in general under atmospheric pressure.

To carry out process (c) according to the invention, in general between 1 and 5 mols, preferably between 1 and 3 mols of amino compound of the formula (III) or its hydrochloride are employed per mol of isothiourea of the formula (VI).

In general, the isothioureas of the formula (VI) and the diluent are initially introduced at room temperature, and the amino compounds of the formula (III), or their hydrochlorides, and suitable acid acceptors are metered in. The reaction mixture is then stirred, in general at an elevated temperature, until the reaction is complete. On cooling, the products of the formula (I) are usually obtained in crystalline form, and can be isolated by filtration under suction. If the products of the formula (I) are obtained in the form of ammonium salts, the corresponding acids (M=H) can be prepared from these ammonium salts by dissolving them in water and acidifying the solution, for example with hydrochloric acid or sulphuric acid.

Process (d) according to the invention is preferably carried out using diluents. Suitable diluents are virtually all inert organic solvents and, where appropriate, also water. These include, in particular, alcohols, such as methanol, ethanol and n- and iso-propanol, ethers, such as tetrahydrofuran, dioxane and 1,2-dimethoxyethane, esters, such as methyl acetate and ethyl acetate, nitriles, such as, for example, acetonitrile and propionitrile, and dimethylformamide and water.

Acid-binding agents which have nucleophilic properties which do not compete significantly with those of the amino compounds of the formula (III) can be employed as acid acceptors in process (d).

Acid acceptors which may be mentioned are alkali metal and alkaline earth metal carbonates, such as, for example, potassium carbonate and calcium carbonate, tertiary amines, such as, for example, triethylamine, N,N-dimethylaniline and N,N-dimethylbenzylamine, and nitrogen heterocycles, such as, for example, pyridine, diazabicyclooctane (DABCO) and diazabicycloundecene (DBU).

In process (d), the reaction temperature can be varied within a relatively wide range. In general, the reaction is carried out at between 0 DEG C. and 150 DEG C., preferably between 10 DEG C. and 100 DEG C. Process (d) is carried out in general under atmospheric pressure.

To carry out process (d) according to the invention, in general between 1 and 10 mols, preferably between 2 and 5 mols, of amino compound of the formula (III) or its hydrochloride are employed per mol of guanidine intermediate product of the formula (I).

In general, the guanidine derivatives of the formula (I) and the diluent are initially introduced at room temperature or with slight cooling, and the amino compound of the formula (III), or its hydrochloride, and suitable acid acceptors are metered in. The reaction mixture is then stirred, in general at room

temperature or an elevated temperature, until the reaction is complete.

Working up can be carried out by customary methods. If the products of the formula (I) are obtained from the reaction mixture in crystalline form, they can be isolated by filtration under suction. Otherwise, the mixture, if necessary after being evaporated down, is diluted with water and extracted with a solvent which is virtually water-immiscible, such as, for example, methylene chloride. By washing the extraction solution with water, drying, filtering, evaporating down the filtrate and recrystallising the residue, the products of the formula (I) can be obtained in pure form.

Process (e) according to the invention is preferably carried out using diluents. Suitable diluents are virtually all inert organic solvents. These include, in particular, alcohols, such as, for example, ethanol and n- and iso-propanol, ethers, such as, for example, tetrahydrofuran, dioxane and 1,2-dimethoxyethane, esters, such as, for example, methyl acetate and ethyl acetate, and nitriles, such as, for example, acetonitrile.

In process (e), the reaction temperature can be varied within a relatively wide range. In general, the reaction is carried out at between -20 DEG C. and +50 DEG C., preferably between 0 DEG C. and 30 DEG C. Process (e) is carried out in general under atmospheric pressure.

To carry out process (e) according to the invention, in general between 0.9 and 1.2 mols, preferably between 0.95 and 1.1 mols, of metal compound or amine are employed per mol of guanidine derivative of the formula (I).

In general, the guanidine derivatives of the formula (I) and the diluent are initially introduced and--if appropriate with slight external cooling--the metal compound or the amine--if appropriate dissolved in the diluent--is metered in. The reaction mixture is stirred until the reaction is complete. The salt-like products of the formula (I) are obtained in general in crystalline form, and can be isolated by filtration under suction.

Process (f) according to the invention is preferably carried out using diluents. Suitable diluents are virtually all organic solvents. These include, in particular, alcohols, such as methanol, ethanol and n- and iso-propanol, ethers, such as tetrahydrofuran, dioxane and 1,2-dimethoxyethane, and esters, such as methyl acetate and ethyl acetate.

If the acids used as starting materials are employed in aqueous solution, acetic anhydride can also advantageously be used as a diluent.

In process (f), the reaction temperature can be varied within a relatively wide range. In general, the reaction is carried out at between -20 DEG C. and +50 DEG C., preferably between 0 DEG C. and 30 DEG C. Process (f) is carried out in general under atmospheric pressure.

To carry out process (f) according to the invention, in general between 1 and 10 mols, preferably between 1.5 and 5 mols, of a strong acid are employed per mol of guanidine derivative of the formula (I).

In general, the guanidine derivatives of the formula (I) and the diluent are initially introduced and--if appropriate with slight external cooling--the strong acid is metered in. The reaction mixture is stirred until the reaction is complete. The 1:1 adducts are obtained in general in crystalline form, and can be isolated by filtration under suction.

The active compounds according to the invention influence plant growth and can therefore be used as

defoliants, desiccants, agents for destroying broad-leaved plants and germination inhibitors, and especially as weedkillers, and also as plant growth regulators. By weeds, in the broadest sense, there are to be understood all plants which grow in locations where they are undesired. Whether the substances according to the invention act as total or selective herbicides or as plant growth regulators depends essentially on the amount used.

The active compounds according to the invention can be used, for example, in connection with the following plants:

Dicotyledon weeds of the genera: *Sinapis*, *Lepidium*, *Galium*, *Stellaria*, *Matricaria*, *Anthemis*, *Galinsoga*, *Chenopodium*, *Urtica*, *Senecio*, *Amaranthus*, *Portulaca*, *Xanthium*, *Convolvulus*, *Ipomoea*, *Polygonum*, *Sesbania*, *Ambrosia*, *Cirsium*, *Carduus*, *Sonchus*, *Solanum*, *Rorippa*, *Rotala*, *Lindernia*, *Lamium*, *Veronica*, *Abutilon*, *Emex*, *Datura*, *Viola*, *Galeopsis*, *Papaver* and *Centaurea*.

Dicotyledon cultures of the genera: *Gossypium*, *Glycine*, *Beta*, *Daucus*, *Phaseolus*, *Pisum*, *Solanum*, *Linum*, *Ipomoea*, *Vicia*, *Nicotiana*, *Lycopersicon*, *Arachis*, *Brassica*, *Lactuca*, *Cucumis* and *Cucurbita*.

Monocotyledon weeds of the genera: *Echinochloa*, *Setaria*, *Panicum*, *Digitaria*, *Phleum*, *Poa*, *Festuca*, *Eleusine*, *Brachiaria*, *Lolium*, *Bromus*, *Avena*, *Cyperus*, *Sorghum*, *Agropyron*, *Cynodon*, *Monochoria*, *Fimbristylis*, *Sagittaria*, *Eleocharis*, *Scirpus*, *Paspalum*, *Ischaemum*, *Sphenoclea*, *Dactyloctenium*, *Agrostis*, *Alopecurus* and *Apera*.

Monocotyledon cultures of the genera: *Oryza*, *Zea*, *Triticum*, *Hordeum*, *Avena*, *Secale*, *Sorghum*, *Panicum*, *Saccharum*, *Ananas*, *Asparagus* and *Allium*.

However, the use of the active compounds according to the invention is in no way restricted to these genera, but also extends in the same manner to other plants.

The compounds are suitable, depending on the concentration, for the total combating of weeds, for example on industrial terrain and rail tracks, and on paths and squares with or without tree plantings. Equally, the compounds can be employed for combating weeds in perennial cultures, for example afforestations, decorative tree plantings, orchards, vineyards, citrus groves, nut orchards, banana plantations, coffee plantations, tea plantations, rubber plantations, oil palm plantations, cocoa plantations, soft fruit plantings and hopfields, and for the selective combating of weeds in annual cultures.

The active compounds according to the invention also engage in the metabolism of the plants and, as already mentioned, can therefore be employed as growth regulators, with certain preconditions.

Experience to date of the mode of action of plant growth regulators has shown that an active compound can also exert several different actions on plants. The actions of the compounds depend essentially on the point in time at which they are used, relative to the stage of developments of the plant, and on the amounts of active compound applied to the plants or their environment and the way in which the compounds are applied. In every case, growth regulators are intended to influence the crop plants in the particular manner desired.

Plant growth regulating compounds can be employed, for example, to inhibit vegetative growth of the plants. Such inhibition of growth is inter alia of economic interest in the case of grasses, since it is thereby possible to reduce the frequency of cutting the grass in ornamental gardens, parks and sportsgrounds, at verges, at airports or in fruit orchards. The inhibition of growth of herbaceous and woody plants at verges and in the vicinity of pipelines or overland lines or, quite generally, in areas in which heavy additional growth of plants is undesired, is also of importance.

The use of growth regulators to inhibit the growth in length of cereals is also important. The danger of lodging of the plants before harvesting is thereby reduced or completely eliminated. Furthermore,

growth regulators can strengthen the stem of cereals, which again counteracts lodging. Use of growth regulators for shortening and strengthening the stem enables higher amounts of fertiliser to be applied to increase the yield, without danger of the cereal lodging.

In the case of many crop plants, inhibition of the vegetative growth makes denser planting possible, so that greater yields per area of ground can be achieved. An advantage of the smaller plants thus produced is also that the crop can be worked and harvested more easily.

Inhibition of the vegetative growth of plants can also lead to increases in yield, since the nutrients and assimilates benefit blossoming and fruit formation to a greater extent than they benefit the vegetative parts of plants.

Promotion of vegetative growth can also frequently be achieved with growth regulators. This is of great utility if it is the vegetative parts of the plants which are harvested. Promoting the vegetative growth can, however, also simultaneously lead to a promotion of generative growth, since more assimilates are formed, so that more fruit, or larger fruit, is obtained.

Increases in yield can in some cases be achieved by affecting the plant metabolism, without noticeable changes in vegetative growth. A change in the composition of plants, which in turn can lead to a better quality of the harvested products, can furthermore be achieved with growth regulators. Thus it is possible, for example, to increase the content of sugar in sugar beet, sugar cane, pineapples and citrus fruit or to increase the protein content in soya beans or cereals. Using growth regulators it is also possible, for example, to inhibit the degradation of desired constituents, such as, for example, sugar in sugar beet or sugar cane, before or after harvesting. It is also possible favourably to influence the production or the efflux of secondary plant constituents. The stimulation of latex flux in rubber trees may be mentioned as an example.

Parthenocarpous fruit can be formed under the influence of growth regulators. Furthermore, the gender of the flowers can be influenced. Sterility of the pollen can also be produced, which is of great importance in the breeding and preparation of hybrid seed.

Branching of plants can be controlled by using growth regulators. On the one hand, by breaking the apical dominance the development of side shoots can be promoted, which can be very desirable, especially in the cultivation of ornamental plants, also in connection with growth inhibition. On the other hand, however, it is also possible to inhibit the growth of side shoots. There is great interest in this action, for example, in the cultivation of tobacco or in the planting of tomatoes.

The amount of leaf on plants can be controlled under the influence of growth regulators, so that defoliation of the plants at a desired point in time is achieved. Such defoliation is of great importance in the mechanical harvesting of cotton, but is also of interest for facilitating harvesting in other crops, such as, for example, in viticulture. Defoliation of the plants can also be carried out to lower the transpiration of plants before they are transplanted.

The shedding of fruit can also be controlled with growth regulators. On the one hand, it is possible to prevent premature shedding of fruit. However, on the other hand, shedding of fruit, or even the fall of blossom, can be promoted up to a certain degree (thinning out) in order to interrupt the alternance. By alternance there is understood the peculiarity of some varieties of fruit to produce very different yields from year to year, for endogenic reasons. Finally, using growth regulators it is possible to reduce the force required to detach the fruit at harvest time so as to permit mechanical harvesting or facilitate manual harvesting.

Using growth regulators, it is furthermore possible to achieve an acceleration or retardation of ripening of the harvest product, before or after harvesting. This is of particular advantage, since it is thereby possible to achieve optimum adaptation to market requirements. Furthermore, growth regulators can at times improve the coloration of fruit. In addition, concentrating the ripening within a certain period of time is also achievable with the aid of growth regulators. This provides the preconditions for being able to carry out complete mechanical or manual harvesting in only a single pass, for example in the case of tobacco, tomatoes or coffee.

Using growth regulators, it is furthermore possible to influence the latent period of seeds or buds of plants, so that the plants, such as, for example, pineapple or ornamental plants in nurseries, germinate, shoot or blossom at a time at which they normally show no readiness to do so. Retarding the shooting of buds or the germination of seeds with the aid of growth regulators can be desirable in regions where frost is a hazard, in order to avoid damage by late frosts.

Finally, the resistance of plants to frost, drought or a high salt content in the soil can be induced with growth regulators. Cultivation of plants in regions which are usually unsuitable for this purpose thereby becomes possible.

The active compounds can be converted to the customary formulations, such as solutions, emulsions, suspensions, powders, foams, pastes, granules, aerosols, very fine capsules in polymeric substances and in coating compositions for seed, as well as ULV formulations.

These formulations are produced in known manner, for example by mixing the active compounds with extenders, that is, liquid solvents, liquefied gases under pressure, and/or solid carriers, optionally with the use of surface-active agents, that is, emulsifying agents and/or dispersing agents, and/or foam-forming agents. In the case of the use of water as an extender, organic solvents can, for example, also be used as auxiliary solvents. As liquid solvents, there are suitable in the main: aromatics, such as xylene, toluene or alkyl naphthalenes, chlorinated aromatics or chlorinated aliphatic hydrocarbons, such as chlorobenzenes, chloroethylenes or methylene chloride, aliphatic hydrocarbons, such as cyclohexane or paraffins, for example mineral oil fractions, alcohols, such as butanol or glycol as well as their ethers and esters, ketones, such as acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone or cyclohexanone, strongly polar solvents, such as dimethylformamide and dimethylsulphoxide, as well as water. By liquefied gaseous extenders or carriers are meant liquids which are gaseous at normal temperature and under normal pressure, for example aerosol propellants, such as halogenated hydrocarbons as well as butane, propane, nitrogen and carbon dioxide. As solid carriers there are suitable: for example, ground natural minerals, such as kaolins, clays, talc, chalk, quartz, attapulgite, montmorillonite or diatomaceous earth, and ground synthetic minerals, such as highly dispersed silicic acid, alumina and silicates. As solid carriers for granules there are suitable: for example, crushed and fractionated natural rocks such as calcite, marble, pumice, sepiolite and dolomite, as well as synthetic granules of inorganic and organic meals, and granules of organic material such as sawdust, coconut shells, corn cobs and tobacco stalks. As emulsifying and/or foam-forming agents there are suitable: for example, non-ionic and anionic emulsifiers, such as polyoxyethylene-fatty acid esters, polyoxyethylene-fatty alcohol ethers, for example alkylaryl polyglycol ethers; alkylsulphonates, alkylsulphates, arylsulphonates as well as albumin hydrolysis products. As dispersing agents there are suitable: for example, lignin-sulphite waste liquors and methylcellulose.

Adhesives such as carboxymethylcellulose and natural and synthetic polymers in the form of powders, granules or latices, such as gum arabic, polyvinyl alcohol and polyvinyl acetate, can be used in the formulations.

It is possible to use dyestuffs such as inorganic pigments, for example iron oxide, titanium oxide and

Prussian Blue, and organic dyestuffs, such as alizarin dyestuffs, azo dyestuffs and metal phthalocyanine dyestuffs, and trace nutrients such as salts of iron, manganese, boron, copper, cobalt, molybdenum and zinc.

The formulations in general contain between 0.1 and 95 percent by weight of active compound, preferably between 0.5 and 90%.

The active compounds according to the invention can be present in the formulations as a mixture with other known active compounds, such as fungicides, insecticides, acaricides and herbicides, and also as mixtures with fertilizers and other growth regulators.

Suitable herbicides for the mixtures are known herbicides, such as, for example, 1-amino-6-ethylthio-3-(2,2-dimethylpropyl)-1,3,5-triazine-2,4(1H,3H)-dione or N-(2-benzothiazolyl)-N,N'-dimethyl-urea for combating weeds in cereals; 4-amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-one for combating weeds in sugar beet and 4-amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-one for combating weeds in soybeans. Surprisingly, some mixtures also have a synergistic effect.

The active compounds can be used as such, in the form of their formulations or as the use forms prepared therefrom, such as ready-to-use solutions, emulsifiable concentrates, emulsions, foams, suspensions, wettable powders, pastes, soluble powders, dusting agents and granules. They are used in the customary manner, for example by watering, spraying, atomizing, scattering, dusting, foaming, coating and the like. Furthermore, it is possible to apply the active compounds in accordance with the ultra-low volume process or to inject the active compound preparation or the active compound itself into the soil. It is also possible to treat the seeds of plants.

The active compounds according to the invention can be applied before as well as after emergence of the plants. They are preferably applied before emergence of the plants, that is to say by the pre-emergence method. They can also be incorporated into the soil before sowing.

The amount of active compound applied can vary within a substantial range. It depends essentially on the type of effect desired. In general, the amounts applied are between 0.001 and 10 kg of active compound per ha, preferably between 0.01 and 5 kg/ha.

As regards the time of application, the rule is that the growth regulators are applied within a preferred period of time, the exact definition of which depends on the climatic and vegetative circumstances.

The examples which follow serve to illustrate the invention further.

PREPARATION EXAMPLES

Example 1 ##STR49## (Process a)

A mixture of 109 g (0.67 mol) of O-methylhydroxylamine hydrochloride, 99 g (0.67 mol) of 2-cyanoamino-4,6-dimethylpyrimidine and 600 ml of ethanol is heated at the boil under reflux for 7 hours. Thereafter, the alcohol is distilled off in the vacuum from a water jet, the residue is dissolved in hot water, and 100 ml of concentrated ammonia are added to this solution. The product which crystallizes out is filtered off under suction and recrystallized from ethanol.

71.8 g (55% of theory) of N'-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-N"-methoxy-guanidine of melting point 134 DEG C. to 136 DEG C. are obtained.

Example 2 ##STR50## (Process a)

A mixture of 7.7 g (0.06 mol) of 4-chloroaniline hydrochloride, 7.4 g (0.05 mol) of 2-cyanoamino-4,6-dimethyl-pyrimidine and 150 ml of ethanol is heated at the boil under reflux for 15 hours. After cooling, the reaction mixture is diluted with 150 ml of water, and is rendered alkaline with 2N sodium hydroxide solution. The product which crystallizes out is filtered off under suction.

8.3 g (60% of theory) of N'-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-N''-(4-chlorophenyl)-guanidine of melting point 203 DEG C. are obtained.

Example 3 ##STR51## (Process a)

45 g (0.65 mol) of n-butylamine are added dropwise to a solution of 45 g (0.3 mol) of 2-cyanoamino-4,6-dimethyl-pyrimidine in 300 ml of ethanol, and the mixture is heated at the boil under reflux for 15 hours. After cooling, the mixture is filtered, and about 1.5 liters of water are added to the filtrate. The product which crystallizes out is filtered off under suction.

59.5 g (96% of theory) of N'-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-N''-butyl-guanidine of melting point 185 DEG C. are obtained.

Example 4 ##STR52## (Process b)

A mixture of 29.4 g (0.15 mol) of N'-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-guanidine, 63.6 g (0.3 mol) of 2-chloro-benzenesulphonyl chloride and 150 ml of pyridine is stirred for 2 days at 20 DEG C. After the pyridine has been substantially distilled off in the vacuum from a water jet, 200 ml of water are added to the residue and the mixture is extracted with 200 ml of methylene chloride. The organic phase is separated off, dried and evaporated down. The residue is brought to crystallization by digestion with ethanol.

41.2 g (51% of theory) of N'-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-N'',N'''-bis-(2-chlorobenzenesulphonyl)-guanidine of melting point 164 DEG C. to 166 DEG C. are obtained.

The above structural formula applies to the crystalline state, and is confirmed by X-ray structure analysis. Other spectroscopic data (IR, @1 H- and @13 C-NMR) and elemental analysis support the assignment of this structure.

Example 5 ##STR53## (Process b)

113 g (0.48 mol) of 2-methoxycarbonyl-benzenesulphonyl chloride are added to a mixture, cooled to -10 DEG, of 35.1 g (0.18 mol) of N'-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-guanidine and 160 ml of pyridine, and the reaction mixture is stirred for two days at 20 DEG C. After the pyridine has been substantially distilled off in the vacuum from a water jet, 200 ml of water are added to the residue and the mixture is extracted with 200 ml of methylene chloride. The organic phase is separated off, dried with sodium sulphate, filtered and evaporated down. The residue is brought to crystallization by digestion with isopropanol.

59 g (55% of theory) of N'-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-N'',N'''-bis-(2-methoxycarbonylbenzenesulphonyl)-guanidine of melting point 165 DEG C. are obtained.

The above structural formula applies to the crystalline state, and is confirmed by X-ray structure

analysis. Other spectroscopic data (IR, ^1H - and ^{13}C -NMR) and elemental analysis support the assignment of this structure.

Example 6 ##STR54## (Process b)

21.2 g (0.1 mol) of 2-chloro-benzenesulphonyl chloride are added dropwise to a mixture of 12.1 g (0.05 mol) of N'-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N"-phenyl-guanidine, 10.5 g (0.1 mol) of triethylamine and 100 ml of chloroform at 20 DEG C., and the reaction mixture is stirred for 15 hours at 20 DEG C. Thereafter, the reaction mixture is shaken with water, and the organic phase is separated off and evaporated down. The residue is suspended in ethanol, the suspension is filtered, the filtrate is evaporated down and the residue is brought to crystallization by digestion with ethyl acetate.

6.6 g (22% of theory) of N'-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-N"-phenyl-N",N""-bis-(2-chloro-benzenesulphonyl)-guanidine of melting point 120 DEG C. are obtained.

Example 7a ##STR55## and

Example 7b ##STR56## (Process b)

12.2 g (0.05 mol) of 2,5-dichloro-benzenesulphonyl chloride are added to a mixture of 12.1 g (0.05 mol) of N'-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N"-phenyl-guanidine, 5.1 g (0.05 mol) of triethylamine and 150 ml of chloroform at 0 DEG C. to 10 DEG C., and the reaction mixture is stirred for 15 hours at 20 DEG C. Thereafter, the reaction mixture is washed with 100 ml of 5% strength hydrochloric acid and is evaporated down, the residue is digested with ethanol, and the product is filtered off under suction.

3.5 g (16% of theory) of N'-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-N"-phenyl-N""-(2,5-dichloro-benzenesulphonyl)-guanidine (7a) of melting point 188 DEG C. are obtained.

The product which gradually crystallizes out from the mother liquor is isolated after a few days by filtering it off under suction. 1.8 g (8% of theory) of N'-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N"-phenyl-N""-(2,5-dichloro-benzenesulphonyl)-guanidine (7b) of melting point 153 DEG C. are obtained.

Example 8 ##STR57## (Process b)

1.6 g (0.055 mol) of 80% strength sodium hydride are added in portions to a solution of 14.3 g (0.05 mol) of N'-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N"--(4-nitrophenyl)-guanidine in 150 ml of dimethylformamide at 20 DEG C. to 30 DEG C., and the mixture is stirred for 15 hours at 20 DEG C. Thereafter, 10.6 g (0.05 mol) of 2-chloro-benzenesulphonyl chloride are added dropwise, and the reaction mixture is stirred for 15 hours at 20 DEG C. Thereafter, 500 ml of 5% strength hydrochloric acid are added. The product, which is obtained in crystalline form, is filtered off under suction.

9.4 g (41% of theory) of N'-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-N"--(4-nitrophenyl)-N""-(2-chlorobenzenesulphonyl)-guanidine of melting point 220 DEG C. are obtained.

Example 9 ##STR58## (Process b)

5.3 g (0.025 mol) of 2-chloro-benzenesulphonyl chloride are added dropwise to a mixture of 7.3 g (0.025 mol) of N'-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N",N""-dibutylguanidine and 5.3 g (0.05 mol) of triethylamine at 20 DEG C. The reaction mixture is stirred for 15 hours at 20 DEG C., and is then washed with 100 ml of 5% strength hydrochloric acid and evaporated down. The residue is brought to crystallization by digestion with ethanol.

1.8 g (16% of theory) of N'-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N",N'"-dibutyl-N'"-(2-chloro-benzenesulphonyl)-guanidine of melting point 150 DEG C. are obtained.

Example 10a ##STR59## and

Example 10b ##STR60## (Process c)

4.5 g (0.1 mol) of dimethylamine are passed into a mixture of 15 g (0.037 mol) of N'-(4,6-dimethoxy-s-triazin-2-yl)-N'"-(2-chloro-benzenesulphonyl)-S-methyli sothiourea and 100 ml of dioxane at 25 DEG C. to 35 DEG C. The reaction mixture is then stirred for one hour at 80 DEG C. After the reaction mixture has cooled, the product, which is obtained in crystalline form, is isolated by filtering it off under suction.

12.1 g (73% of theory) of the dimethyl-ammonium salt of N'-(4,6-dimethoxy-s-triazin-2-yl)-N",N'"-dimethyl-N'"-(2-chloro-benzenesulphonyl)-guanidine (10a) of melting point 162 DEG C. are obtained.

The ammonium salt (10a) is dissolved in 20 ml of water, and the solution is acidified with concentrated hydrochloric acid. The product obtained in crystalline form in this procedure is isolated by filtering it off under suction.

4 g (28% of theory) of N'-(4,6-dimethoxy-s-triazin-2-yl)-N",N'"-dimethyl-N'"-(2-chloro-benzenesulphonyl)-guanidine (10b) of melting point 185 DEG C. are obtained.

Example 11 ##STR61## (Process d)

A mixture of 5.5 g (0.01 mol) of N'-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-N"-methoxy-N",N'"-bis-(2-chlorobenzenesulphonyl)-guanidine (4), 1.5 g (0.025 mole) of N,N-dimethylhydrazine, 20 ml of ethanol and 10 ml of water is heated at the boil under reflux for 15 minutes. After the mixture has cooled, the product, which is obtained in crystalline form, is isolated by filtering it off under suction.

2.5 g (65% of theory) of N'-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-N"-dimethylamino-N'"-(2-chloro-benzenesulphonyl)-guanidine of melting point 176 DEG C. are obtained.

Example 12 ##STR62## (Process d)

A mixture of 5.5 g (0.01 mol) of N'-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-N"-methoxy-N",N'"-bis-(2-chlorobenzenesulphonyl)-guanidine (4), 2.1 g of hydroxylamine hydrochloride (0.03 mol), 30 ml of ethanol and 5 ml of water, as well as 3.0 g (0.03 mol) of triethylamine, are stirred for 6 hours at 20 DEG C. The product, which is obtained in crystalline form, is isolated by filtering it off under suction.

2.7 g (76% of theory) of N'-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-N"-hydroxy-N'"-(2-chloro-benzenesulphonyl)-guanidine of melting point 139 DEG C. are obtained.

Example 13 ##STR63## (Process e)

A solution of 0.9 g (0.01 mol) of potassium ethylate in 15 ml of ethanol is added to a mixture of 3.5 g (0.01 mol) of N'-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N"-methyl-N'"-(2-chloro-benzenesulphonyl)-guanidine and 15 ml of ethanol, and the reaction mixture is stirred for 3 hours at 20 DEG C. The product, which is obtained in crystalline form, is isolated by filtering it off under suction.

3.8 g (96% of theory) of the potassium salt of N'-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N"-methyl-N'"-(2-

chloro-benzenesulphonyl) -guanidine of melting point 290 DEG C. are obtained.

Example 14 ##STR64## (Process f)

5 ml of concentrated hydrochloric acid (0.05 mol) are added to a mixture of 5.5 g (0.01 mol) of N'-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-N"-methoxy-N",N'"-bis-(2-chloro-benzenesulphonyl)-guanidine and 25 ml of acetic anhydride at 20 DEG C. (exothermic reaction!), and the reaction mixture is stirred for 2 hours. The product, which is obtained in crystalline form, is isolated by filtering it off under suction.

4.3 g (74% of theory) of N'-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-N"-methoxy-N",N'"-bis-(2-chlorobenzenesulphonyl)-guanidine hydrochloride of melting point 142 DEG C. are obtained.

Example 15 ##STR65## (Process f)

A mixture of 3.5 g (0.01 mol) of N'-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-N"-methyl-N'"-(2-chlorobenzenesulphonyl)-guanidine, 25 ml of isopropanol and 4.9 g (0.05 mol) of concentrated sulphuric acid is stirred for 6 hours at 20 DEG C. The product, which is obtained in crystalline form, is isolated by filtering it off under suction.

3.1 g (64% of theory) of N'-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-N"-methyl-N'"-(2-chlorobenzenesulphonyl)-guanidine dihydrogen sulphate of melting point 162 DEG C. are obtained.

It was possible to prepare the compounds of the formula (I) listed in the table below by the processes described, by way of example, in the examples above.

<tb> TABLE 1

<tb> _____

<tb> ##STR66## (I)

<tb> Ex- Melting

<tb> ample point

<tb> No. R@1 R@2 R@3 R@4 M (DEGC.)

<tb> _____

<tb> 16 H

<tb> ##STR67##

<tb> H OC2 H5

<tb> H 66

<tb> 17 H

<tb> ##STR68##

<tb> H

<tb> ##STR69## 77

<tb> 18 H

<tb> ##STR70##

<tb> H

<tb> ##STR71## H

<tb> 19 H

<tb> ##STR72##

<tb> H CH3 H 240

<tb> 20 H

<tb> ##STR73##

<tb> H C2 H5 H 184

<tb> 21 H

<tb> ##STR74##

<tb> H CH(CH3)2
<tb> H 213
<tb>22 H
<tb> ##STR75##
<tb> H H H 240
<tb>23 H
<tb> ##STR76##
<tb> n-C4 H9
<tb> n-C4 H9
<tb> H 88
<tb>24 H
<tb> ##STR77##
<tb> H
<tb> ##STR78## H 197
<tb>25 H
<tb> ##STR79##
<tb> H N(CH3)2
<tb> H 149
<tb>26 H
<tb> ##STR80##
<tb> H
<tb> ##STR81## H 207
<tb>27 H
<tb> ##STR82##
<tb> H
<tb> ##STR83## H 182
<tb>28 H
<tb> ##STR84##
<tb> H
<tb> ##STR85## H 138
<tb>29 H
<tb> ##STR86##
<tb> H
<tb> ##STR87## H 232
<tb>30 H
<tb> ##STR88##
<tb> CH3
<tb> ##STR89## H 197
<tb>31 H
<tb> ##STR90##
<tb> H
<tb> ##STR91## CH3
<tb> 208
<tb>32 H
<tb> ##STR92##
<tb> H
<tb> ##STR93## H 205
<tb>33 H
<tb> ##STR94##
<tb> H
<tb> ##STR95## H

<tb>34 H
<tb> ##STR96##
<tb> H OCH 3 CH3
<tb>35
<tb> ##STR97##
<tb> ##STR98##
<tb> H
<tb> ##STR99## H 196
<tb>36
<tb> ##STR100##
<tb> ##STR101##
<tb> H
<tb> ##STR102## H
<tb>37
<tb> ##STR103##
<tb> ##STR104##
<tb> H
<tb> ##STR105## H
<tb>38
<tb> ##STR106##
<tb> ##STR107##
<tb> H
<tb> ##STR108## H
<tb>39
<tb> ##STR109##
<tb> ##STR110##
<tb> H
<tb> ##STR111## H
<tb>40
<tb> ##STR112##
<tb> ##STR113##
<tb> H
<tb> ##STR114## H 212
<tb>41
<tb> ##STR115##
<tb> ##STR116##
<tb> H
<tb> ##STR117## H 208
<tb>42
<tb> ##STR118##
<tb> ##STR119##
<tb> H
<tb> ##STR120## H 255
<tb>43 H
<tb> ##STR121##
<tb> ##STR122##
<tb> ##STR123## H 103
<tb>44
<tb> ##STR124##
<tb> ##STR125##
<tb> H

<tb> ##STR126## H 212
<tb>45
<tb> ##STR127##
<tb> ##STR128##
<tb> H
<tb> ##STR129## H 248
<tb>46
<tb> ##STR130##
<tb> ##STR131##
<tb> H
<tb> ##STR132## H 178
<tb>47
<tb> ##STR133##
<tb> ##STR134##
<tb> H
<tb> ##STR135## H 231
<tb>48
<tb> ##STR136##
<tb> ##STR137##
<tb> H
<tb> ##STR138## H 165
<tb>49
<tb> ##STR139##
<tb> ##STR140##
<tb> H
<tb> ##STR141## H 128
<tb>50
<tb> ##STR142##
<tb> ##STR143##
<tb> H
<tb> ##STR144## H 139
<tb>51
<tb> ##STR145##
<tb> ##STR146##
<tb> H
<tb> ##STR147## H 139
<tb>52
<tb> ##STR148##
<tb> ##STR149##
<tb> H
<tb> ##STR150## H 191
<tb>53 H
<tb> ##STR151##
<tb> ##STR152##
<tb> ##STR153## H 168
<tb>54
<tb> ##STR154##
<tb> ##STR155##
<tb> H
<tb> ##STR156## H 150
<tb>55

<tb> ##STR157##
<tb> ##STR158##
<tb> H n-C4 H9
<tb> H 103
<tb>56
<tb> ##STR159##
<tb> ##STR160##
<tb> H n-C4 H9
<tb> H
<tb>57
<tb> ##STR161##
<tb> ##STR162##
<tb> C4 H9 n
<tb> n-C4 H9
<tb> H 150
<tb>58
<tb> ##STR163##
<tb> ##STR164##
<tb> H C2 H5 H 112
<tb>59
<tb> ##STR165##
<tb> ##STR166##
<tb> H CH3 H 160
<tb>60
<tb> ##STR167##
<tb> ##STR168##
<tb> CH3
<tb> ##STR169## H 200
<tb>61
<tb> ##STR170##
<tb> ##STR171##
<tb> CH3
<tb> ##STR172## H 171
<tb>62
<tb> ##STR173##
<tb> ##STR174##
<tb> H
<tb> ##STR175## H 185
<tb>63 H
<tb> ##STR176##
<tb> ##STR177##
<tb> ##STR178## H 221
<tb>64
<tb> ##STR179##
<tb> ##STR180##
<tb> H
<tb> ##STR181## H 235
<tb>65
<tb> ##STR182##
<tb> ##STR183##
<tb> H

<tb> ##STR184## H 162
<tb>66
<tb> ##STR185##
<tb> ##STR186##
<tb> H
<tb> ##STR187## H 204
<tb>67
<tb> ##STR188##
<tb> ##STR189##
<tb> H
<tb> ##STR190## H 220
<tb>68
<tb> ##STR191##
<tb> ##STR192##
<tb> H
<tb> ##STR193## H 218
<tb>69
<tb> ##STR194##
<tb> ##STR195##
<tb> H
<tb> ##STR196## H
<tb>70
<tb> ##STR197##
<tb> ##STR198##
<tb> H CH(CH3)2
<tb> H 97
<tb>71 H
<tb> ##STR199##
<tb> ##STR200## OCH3 H 91
<tb>72
<tb> ##STR201##
<tb> ##STR202##
<tb> ##STR203## OCH3 H 154
<tb>73
<tb> ##STR204##
<tb> ##STR205##
<tb> ##STR206## OCH3 H 149
<tb>74
<tb> ##STR207##
<tb> ##STR208##
<tb> ##STR209## OCH3 H 142
<tb>75
<tb> ##STR210##
<tb> ##STR211##
<tb> ##STR212## OCH3 H 135
<tb>76
<tb> ##STR213##
<tb> ##STR214##
<tb> ##STR215## OC2 H5
<tb> H 129
<tb>77

<tb> ##STR216##
<tb> ##STR217##
<tb> ##STR218## OC2 H5
<tb> H 170
<tb>78
<tb> ##STR219##
<tb> ##STR220##
<tb> ##STR221## OCH3 H 129
<tb>79
<tb> ##STR222##
<tb> ##STR223##
<tb> ##STR224## OCH3 H 171
<tb>80
<tb> ##STR225##
<tb> ##STR226##
<tb> ##STR227## OC2 H5
<tb> H 174
<tb>81
<tb> ##STR228##
<tb> ##STR229##
<tb> ##STR230## OC2 H5
<tb> H 158
<tb>82
<tb> ##STR231##
<tb> ##STR232##
<tb> ##STR233## OCH3 H 150
<tb>83
<tb> ##STR234##
<tb> ##STR235##
<tb> ##STR236## OCH3 H 121
<tb>84
<tb> ##STR237##
<tb> ##STR238##
<tb> ##STR239## OCH3 H 147
<tb>85
<tb> ##STR240##
<tb> ##STR241##
<tb> ##STR242## OCH3 H 166
<tb>86
<tb> ##STR243##
<tb> ##STR244##
<tb> ##STR245## OCH3 H 196
<tb>87
<tb> ##STR246##
<tb> ##STR247##
<tb> ##STR248##
<tb> ##STR249## H 175
<tb>88
<tb> ##STR250##
<tb> ##STR251##
<tb> ##STR252##

<tb> ##STR253## H 85
<tb>89
<tb> ##STR254##
<tb> ##STR255##
<tb> H CH(CH3)2
<tb> H 136
<tb>90
<tb> ##STR256##
<tb> ##STR257##
<tb> H H H 176
<tb>91
<tb> ##STR258##
<tb> ##STR259##
<tb> H CH2 CH(CH3)2
<tb> H 105
<tb>92
<tb> ##STR260##
<tb> ##STR261##
<tb> H CH2 CH2
<tb> Hl 152
<tb>93
<tb> ##STR262##
<tb> ##STR263##
<tb> H
<tb> ##STR264## H 225
<tb>94
<tb> ##STR265##
<tb> ##STR266##
<tb> H H H 167
<tb>95
<tb> ##STR267##
<tb> ##STR268##
<tb> H C2 H5 H 143
<tb>96
<tb> ##STR269##
<tb> ##STR270##
<tb> H CH2 COOC2 H5
<tb> H 123
<tb>97
<tb> ##STR271##
<tb> ##STR272##
<tb> H CH2CHCH2
<tb> H 108
<tb>98
<tb> ##STR273##
<tb> ##STR274##
<tb> CH3 CH3 H 160
<tb>99
<tb> ##STR275##
<tb> ##STR276##
<tb> CH(CH3)2

<tb> CH(CH₃)₂
<tb> H 189
<tb>100
<tb> ##STR277##
<tb> ##STR278##
<tb> CH(CH₃)₂
<tb> CH(CH₃)₂
<tb> H 88
<tb>101
<tb> ##STR279##
<tb> ##STR280##
<tb> ##STR281##
<tb> ##STR282## H 122
<tb>102
<tb> ##STR283##
<tb> ##STR284##
<tb> H C(CH₃)₃
<tb> H 113
<tb>103
<tb> ##STR285##
<tb> ##STR286##
<tb> H OCH₃ H 142
<tb>104
<tb> ##STR287##
<tb> ##STR288##
<tb> H CH₃ H 157
<tb>105
<tb> ##STR289##
<tb> ##STR290##
<tb> H
<tb> ##STR291## H 162
<tb>106
<tb> ##STR292##
<tb> ##STR293##
<tb> H CH₂ CH₂ OH
<tb> H 84
<tb>107
<tb> ##STR294##
<tb> ##STR295##
<tb> H N(CH₃)₂
<tb> H 150
<tb>108
<tb> ##STR296##
<tb> ##STR297##
<tb> H CH₃ H 134
<tb>109
<tb> ##STR298##
<tb> ##STR299##
<tb> H OCH₃ H 132
<tb>110
<tb> ##STR300##

<tb> ##STR301##
<tb> H C3 H7 n
<tb> H 100
<tb>111
<tb> ##STR302##
<tb> ##STR303##
<tb> C2 H5
<tb> C2 H5 H 134
<tb>112
<tb> ##STR304##
<tb> ##STR305##
<tb> H CH2 CH2 OH
<tb> H 136
<tb>113
<tb> ##STR306##
<tb> ##STR307##
<tb> C2 H5
<tb> C2 H5 H 145
<tb>114
<tb> ##STR308##
<tb> ##STR309##
<tb> H
<tb> ##STR310## H 171
<tb>115
<tb> ##STR311##
<tb> ##STR312##
<tb> H CH2CH2OCH3
<tb> H 118
<tb>116
<tb> ##STR313##
<tb> ##STR314##
<tb> H N(CH3)2
<tb> H 128
<tb>117
<tb> ##STR315##
<tb> ##STR316##
<tb> H NHCOCH3 H 185
<tb>118
<tb> ##STR317##
<tb> ##STR318##
<tb> H NHCOCH3 H 143
<tb>119
<tb> ##STR319##
<tb> ##STR320##
<tb> H NHCOCH3 H 150
<tb>120
<tb> ##STR321##
<tb> ##STR322##
<tb> CH2 CH2OCH2 CH2
<tb> H 192
<tb>121

<tb> ##STR323##
<tb> ##STR324##
<tb> H OCH3 H 114
<tb>122
<tb> ##STR325##
<tb> ##STR326##
<tb> H NHCOOCH3 H 187
<tb>123
<tb> ##STR327##
<tb> ##STR328##
<tb> H
<tb> ##STR329## H 203
<tb>124
<tb> ##STR330##
<tb> ##STR331##
<tb> H
<tb> ##STR332## H 153
<tb>125
<tb> ##STR333##
<tb> ##STR334##
<tb> H OCH3 H 166
<tb>126
<tb> ##STR335##
<tb> ##STR336##
<tb> H OCH3 H 160
<tb>127
<tb> ##STR337##
<tb> ##STR338##
<tb> H
<tb> ##STR339## H 210
<tb>128
<tb> ##STR340##
<tb> ##STR341##
<tb> H
<tb> ##STR342## H 188
<tb>129
<tb> ##STR343##
<tb> ##STR344##
<tb> ##STR345## H 100
<tb>130
<tb> ##STR346##
<tb> ##STR347##
<tb> ##STR348## OCH3 Na 182
<tb>131
<tb> ##STR349##
<tb> ##STR350##
<tb> ##STR351## OCH3 K 165
<tb>132
<tb> ##STR352##
<tb> ##STR353##
<tb> ##STR354## OCH3 1/2 Ca

<tb> 165
<tb> 133
<tb> ##STR355##
<tb> ##STR356##
<tb> CH3 OH H 161
<tb> 134
<tb> ##STR357##
<tb> ##STR358##
<tb> H
<tb> ##STR359## H 121
<tb> 135 H
<tb> ##STR360##
<tb> H
<tb> ##STR361## H 179
<tb> 136 H
<tb> ##STR362##
<tb> H
<tb> ##STR363## H 171
<tb> 137
<tb> ##STR364##
<tb> ##STR365##
<tb> H i-C3 H7
<tb> H 185
<tb> 138
<tb> ##STR366##
<tb> ##STR367##
<tb> H n-C4 H9
<tb> H 103
<tb> 139 H
<tb> ##STR368##
<tb> ##STR369## OCH3 H 90
<tb> 140
<tb> ##STR370##
<tb> ##STR371##
<tb> H
<tb> ##STR372## H 170
<tb> 141
<tb> ##STR373##
<tb> ##STR374##
<tb> H
<tb> ##STR375## CH3
<tb> 204
<tb> 142
<tb> ##STR376##
<tb> ##STR377##
<tb> H
<tb> ##STR378## H 135
<tb> 143
<tb> ##STR379##
<tb> ##STR380##
<tb> H CH2CHCH2

<tb> H 117
<tb>144
<tb> ##STR381##
<tb> ##STR382##
<tb> H CH3 H 153
<tb>145
<tb> ##STR383##
<tb> ##STR384##
<tb> H i-C3 H7
<tb> H 108
<tb>146
<tb> ##STR385##
<tb> ##STR386##
<tb> H N(CH3)2
<tb> H 140
<tb>147 H
<tb> ##STR387##
<tb> ##STR388## OCH3 H 90
<tb>148
<tb> ##STR389##
<tb> ##STR390##
<tb> ##STR391## OC2 H5
<tb> H 139
<tb>149
<tb> ##STR392##
<tb> ##STR393##
<tb> H
<tb> ##STR394## H 205
<tb>150
<tb> ##STR395##
<tb> ##STR396##
<tb> H NHCOOCH3 H 142
<tb>151
<tb> ##STR397##
<tb> ##STR398##
<tb> H
<tb> ##STR399## H 251
<tb>152
<tb> ##STR400##
<tb> ##STR401##
<tb> H CH2CH(OCH3)2
<tb> H 129
<tb>153
<tb> ##STR402##
<tb> ##STR403##
<tb> H OCH3 H 163
<tb>154
<tb> ##STR404##
<tb> ##STR405##
<tb> ##STR406## OCH3 K 170
<tb>155

<tb> ##STR407##
<tb> ##STR408##
<tb> H H H 135
<tb>156
<tb> ##STR409##
<tb> ##STR410##
<tb> CH3 CH3 H 136
<tb>157
<tb> ##STR411##
<tb> ##STR412##
<tb> ##STR413## OCH2 CH2 CH3
<tb> H 110
<tb>158
<tb> ##STR414##
<tb> ##STR415##
<tb> ##STR416## OCH3 H 112
<tb>159
<tb> ##STR417##
<tb> ##STR418##
<tb> H OCH3 H 135
<tb>160
<tb> ##STR419##
<tb> ##STR420##
<tb> H OCH3 H 126
<tb>161
<tb> ##STR421##
<tb> ##STR422##
<tb> ##STR423## OCH3 H 159
<tb>162
<tb> ##STR424##
<tb> ##STR425##
<tb> H
<tb> ##STR426## H 118
<tb>163
<tb> ##STR427##
<tb> ##STR428##
<tb> ##STR429## OCH3 H 150
<tb>164
<tb> ##STR430##
<tb> ##STR431##
<tb> ##STR432## OCH3 H 157
<tb>165
<tb> ##STR433##
<tb> ##STR434##
<tb> ##STR435## OCH3 H 150
<tb>166
<tb> ##STR436##
<tb> ##STR437##
<tb> H C4 H9n
<tb> H 90
<tb>167 H

<tb> ##STR438##
<tb> H
<tb> ##STR439## CH3
<tb> 267
<tb> 168
<tb> ##STR440##
<tb> ##STR441##
<tb> H
<tb> ##STR442## H 205
<tb> 169
<tb> ##STR443##
<tb> ##STR444##
<tb> ##STR445##
<tb> ##STR446## H 95
<tb> 170
<tb> ##STR447##
<tb> ##STR448##
<tb> H H H
<tb> 171
<tb> ##STR449##
<tb> ##STR450##
<tb> H OCH3 H 138
<tb> 172
<tb> ##STR451##
<tb> ##STR452##
<tb> H N(CH3)2
<tb> H 169
<tb> 173
<tb> ##STR453##
<tb> ##STR454##
<tb> H H H 155
<tb> 174
<tb> ##STR455##
<tb> ##STR456##
<tb> H CH3 H 153
<tb> 175
<tb> ##STR457##
<tb> ##STR458##
<tb> H
<tb> ##STR459## H 184
<tb> 176
<tb> ##STR460##
<tb> ##STR461##
<tb> CH3 CH3 H 170
<tb> 177
<tb> ##STR462##
<tb> ##STR463##
<tb> H CH3 H 166
<tb> 178
<tb> ##STR464##
<tb> ##STR465##

<tb> CH3 CH3 H 88
<tb>179
<tb> ##STR466##
<tb> ##STR467##
<tb> H CH2CHCH2
<tb> H 115
<tb>180
<tb> ##STR468##
<tb> ##STR469##
<tb> H CH(CH3)2
<tb> H 75
<tb>181
<tb> ##STR470##
<tb> ##STR471##
<tb> H OCH3 H 91
<tb>182
<tb> ##STR472##
<tb> ##STR473##
<tb> H N(CH3)2
<tb> H 134
<tb>183
<tb> ##STR474##
<tb> ##STR475##
<tb> H
<tb> ##STR476## H 113
<tb>184
<tb> ##STR477##
<tb> ##STR478##
<tb> H CH3 H 152
<tb>185
<tb> ##STR479##
<tb> ##STR480##
<tb> CH3 CH3 H 203
<tb>186
<tb> ##STR481##
<tb> ##STR482##
<tb> H CH2 CHCH2
<tb> H 105
<tb>187
<tb> ##STR483##
<tb> ##STR484##
<tb> H CH(CH3)2
<tb> H 85
<tb>188
<tb> ##STR485##
<tb> ##STR486##
<tb> H OCH3 H 105
<tb>189
<tb> ##STR487##
<tb> ##STR488##
<tb> H N(CH3)2

<tb> H 108
 <tb>190
 <tb> ##STR489##
 <tb> ##STR490##
 <tb> H
 <tb> ##STR491## H 176
 <tb>

A few further derivatives of process (b) according to the invention are described below by way of example:

Preparation of the compound ##STR492## listed above as Example (147).

10.6 g (0.05 mol) of 2-chloro-benzenesulphonyl chloride are added dropwise to a mixture, cooled to -7 DEG C., of 4.9 g (0.025 mol) of N'-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N"-methoxy-guanidine and 50 ml of pyridine.

After the reaction mixture has been stirred for 10 minutes at -7 DEG C., 400 ml of water are added to it. The product, which is obtained in crystalline form, is isolated by filtering it off under suction.

5.2 g (56% of theory) of N'-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-N"-(2-chloro-benzenesulphonyl)-N"-methoxy-guanidine of melting point 90 DEG C. are obtained. Preparation of the compounds ##STR493##

listed above as Examples (35) and (6).

10.6 g (0.05 mol) of 2-chloro-benzenesulphonyl chloride are added dropwise to a mixture of 9.3 g (0.05 mol) of tributylamine, 6.1 g (0.025 mol) of N'-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N"-phenyl-guanidine and 60 ml of cyclohexane at 30 DEG C. After the mixture has been stirred for 15 hours at 25 DEG C., it is evaporated down, and the residue is triturated with 50 ml of ethanol. The product, which is obtained in crystalline form, is isolated by filtering it off under suction.

1.4 g (13% of theory) of N'-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N"-phenyl-N""-(2-chloro-benzenesulphonyl) - guanidine (35) of melting point 196 DEG C. are obtained.

400 ml of water and 10 ml of concentrated hydrochloric acid are added to the mother liquor. The crystalline product which forms during this procedure is isolated by filtering it off under suction.

5.0 g (34% of theory) of N'-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-N"-phenyl-N",N""-bis-(2-chlorobenzenesulphonyl)-guanidine (6) of melting point 120 DEG C. are obtained.

Preparation of the compound ##STR494## listed above as Example (109).

11.8 g (0.05 mol) of 2-methoxycarbonyl-benzenesulphonyl chloride are added to a mixture, cooled to -7 DEG C., of 4.9 g (0.025 mol) of N'-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N"-methoxy-guanidine and 40 ml of pyridine. After the reaction mixture has been stirred for 30 minutes, 200 ml of water are added to it. The product, which is obtained in crystalline form, is isolated by filtering it off under suction.

7.9 g (71% of theory) of N'-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-N"-methoxy-N""-(2-methoxycarbonylbenzenesulphonyl)-guanidine of melting point 115 DEG C. are obtained.

The following acid adducts of compounds of the formula (I) were furthermore obtained analogously to

Example 15:

- (5a) 1:1 adduct of Example (5) with sulphuric acid
 (4a) 1:1 adduct of Example (4) with p-toluenesulphonic acid
 (103a) 1:1 adduct of Example (103) with sulphuric acid

Examples of the preparation of the starting materials of the formula (II) ##STR495## (Process (a@1))

52.7 g (0.3 mol) of 2-chloro-4,6-dimethoxy-s-triazine are added to a solution of 30 g (0.3 mol) of disodium cyanamide in 600 ml of acetone, and the reaction mixture is heated at the boil under reflux for 6 hours. After the solvent has been distilled off, the crystalline residue is dissolved in 250 ml of water and the solution is acidified with concentrated hydrochloric acid. The product, which is obtained in crystalline form, is isolated by filtering it off under suction.

33 g (61% of theory) of 2-cyanoamino-4,6-dimethyl-s-triazine having a melting point above 300 DEG C. are obtained. ##STR496## (Process (a@2))

A mixture of 42 g (0.5 mol) of cyanoguanidine ("dicyanodiamide") and 50 g (0.5 mol) of 2,4-pentanedione ("acetylacetone") is heated to 120 DEG C. for 15 hours. The reaction mixture is then cooled, after which 500 ml of water are added and the solution is acidified with hydrochloric acid at 0 DEG C. to 10 DEG C. The product obtained in crystalline form during this procedure is isolated by filtering it off under suction. 51.8 g (70% of theory) of 2-cyanoamino-4,6-dimethyl-pyrimidine of melting point 205 DEG C. are obtained.

It was possible to prepare the compounds of the formula (II) listed below in the same manner:
 ##STR497##

2-(Alkyl-cyano-amino)-pyrimidines of the formula (II) can be prepared, for example, as follows:
 ##STR498##

12.6 g (0.1 mol) of dimethyl sulphate are added dropwise to a solution of 15 g (0.1 mol) of 2-cyanoamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidine--prepared by process (a@2)--and 4.1 g (0.1 mol) of sodium hydroxide in 60 ml of water, the reaction temperature increasing from 20 DEG C. to 40 DEG C. After the mixture has been stirred for two hours at 20 DEG C., the product, which is obtained in crystalline form, is isolated by filtering it off under suction.

11.1 g (68% of theory) of 2-(methyl-cyano-amino)-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidine of melting point 290 DEG C. are obtained.

The following compound is obtained analogously: ##STR499##

M.p. 215 DEG C. to 220 DEG C. ##STR500##

127.5 g (1 mol) of dimethyl sulphate are added dropwise to a solution of 75 g (0.5 mol) of 2-cyanoamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidine--prepared by process (a@2)--and 44 g (1.1 mols) of sodium hydroxide in 750 ml of water, the reaction temperature increasing from 20 DEG C. to 35 DEG C. After the mixture has been stirred for twelve hours at 20 DEG C., the pH value is adjusted to between 9 and 10 by the addition of sodium hydroxide solution, and the product, which is obtained in crystalline form, is isolated by filtering it off under suction.

13 g (15% of theory) of 2-(methyl-cyano-amino)-4-methoxy-6-methyl-pyrimidine of melting point 123 DEG C. are obtained.

The following compounds are obtained analogously:##STR501##

Examples of the preparation of starting materials of the formulae (IV) and (V): ##STR502## (Process (b@1))

295 ml of phosphoryl chloride ("phosphorus oxychloride") are added dropwise, at 20 DEG C. to 30 DEG C., to a mixture of 172 g (0.8 mol) of sodium 2-chloro-benzenesulphonate, 300 ml of acetonitrile and 300 ml of sulpholane. The reaction mixture is stirred for 4 hours at 70 DEG C., then cooled to 5 DEG C. and diluted with ice-water. After the mixture has been extracted with petroleum ether, and the extraction solution has been washed with water, dried, filtered and evaporated down, the product remaining in the residue is purified by vacuum distillation.

117 g (70% of theory) of 2-chloro-benzenesulphonyl chloride of boiling point 110 DEG C./0.8 mm Hg are obtained.

In the same manner, it was possible to prepare the compounds of the formula (IV) which are listed below: ##STR503## (Process (b@2))

75.5 g (0.5 mol) of methyl 2-aminobenzoate are dissolved in 176 ml of concentrated hydrochloric acid and 100 ml of acetic acid. A solution of 34.4 g of sodium nitrite in 70 ml of water is added dropwise to this solution at 0 DEG C. After the reaction mixture has been stirred for a further 15 minutes, it is added slowly to a saturated solution, cooled to 0 DEG C., of sulphur dioxide in 450 ml of acetic acid. After the cooling bath has been removed, the mixture is stirred until evolution of gas is complete, 10 g of copper (II) chloride being introduced in portions. After the mixture has been diluted with ice-water and extracted with methylene chloride, and the extraction solution has been washed with water, dried, filtered and evaporated down, the product remaining in the residue is purified by vacuum distillation.

45 g (38% of theory) of 2-methoxy-carbonylbenzenesulphonyl chloride of boiling point 150 DEG C./1 mm Hg are obtained.

In the same manner, it was possible to prepare the compounds of the formula (IV) which are listed below: ##STR504##

Examples of the preparation of starting materials of the formula (VI) ##STR505##

11 g (0.4 mol) of sodium hydride (80% strength) are added in portions to a suspension of 31.2 g (0.2 mol) of 2-amino-4,6-dimethyl-s-triazine in 200 ml of tetrahydrofuran at 20 DEG C. After the mixture has been stirred for 12 hours, 60 g (0.2 mol) of N-(2-chloro-benzenesulphonyl) S',S"-dimethyl isodithiocarbamate are added, the reaction temperature increasing to 60 DEG C. The reaction mixture is stirred for 5 hours at 20 DEG C., diluted with 800 ml of water and filtered. After acidification with concentrated hydrochloric acid, the product crystallizes, and is isolated by filtering it off under suction.

42 g (48% of theory) of N'-(4,6-dimethoxy-s-triazin-2-yl)-N''-(2-chloro-benzenesulphonyl)-S-methyl sothiourea of melting point 176 DEG C. are obtained.

In the same manner, it was possible to prepare the compounds of the formula (VI) which are listed below: ##STR506##

Examples of the preparation of starting materials of the formula (VIII) ##STR507##

8 g (0.2 mol) of sodium hydroxide--dissolved in 15 ml of water--and 6 ml (0.11 mol) of carbon disulphide are simultaneously added dropwise (from different dropping funnels) to a solution of 20 g (0.1 mol) of 2-chlorobenzenesulphonamide in 80 ml of dimethylformamide at 20 DEG C. After the mixture has been stirred for one hour, 13 ml (0.22 mol) of methyl iodide are added dropwise, and the reaction mixture is stirred for a further hour at 20 DEG C. The product is precipitated by the addition of 500 ml of water, and is isolated by filtering it off under suction.

22.1 g (75% of theory) of N-(2-chloro-benzenesulphonyl) S',S"-dimethyl isodithiocarbamate of melting point 112 DEG C. are obtained.

In the same manner, it was possible to prepare the following compound of the formula (VIII):
##STR508##

USE EXAMPLES

Example A

Pre-emergence test

Solvent: 5 parts by weight of acetone

Emulsifier: 1 part by weight of alkylaryl polyglycol ether

To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound is mixed with the stated amount of solvent, the stated amount of emulsifier is added and the concentrate is diluted with water to the desired concentration.

Seeds of the test plants are sown in normal soil and, after 24 hours, watered with the preparation of the active compound. It is expedient to keep constant the amount of water per unit area. The concentration of the active compound in the preparation is of no importance, only the amount of active compound applied per unit area being decisive. After three weeks, the degree of damage to the plants is rated in % damage in comparison to the development of the untreated control. The figures denote:

0% = no action (like untreated control)

100% = total destruction

In this test, for example, the following compound from the preparation examples shows an excellent activity: (4).

Example B

Inhibition of growth of soybeans

Solvent: 30 parts by weight of dimethylformamide

Emulsifier: 1 part by weight of polyoxyethylene sorbitan monolaurate

To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound is mixed with the stated amounts of solvent and emulsifier and the mixture is made up to the desired concentration with water.

Soybean plants are grown in a greenhouse until the first secondary leaf has unfolded completely. In this stage, the plants are sprayed with the preparations of active compound until dripping wet. After 3 weeks, the additional growth is measured on all the plants and the inhibition of growth in percent of the additional growth of the control plants is calculated. 100% inhibition of growth means that growth has stopped and 0% denotes a growth corresponding to that of the control plants.

In this test, for example, the following compound according to the preparation examples shows an excellent activity: (4).

Example C

Inhibition of growth of barley

Solvent: 30 parts by weight of dimethylformamide

Emulsifier: 1 part by weight of polyoxyethylene sorbitan monolaurate

To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound is mixed with the stated amounts of solvent and emulsifier and the mixture is made up to the desired concentration with water.

Barley plants are grown in a greenhouse to the 2-leaf stage. In this stage, the plants are sprayed with the **preparations of active compound until dripping wet. After 3 weeks, the additional growth is measured on all plants and the inhibition of growth in percent of the additional growth of the control plants is calculated. 100% inhibition of growth means that growth has stopped and 0% denotes a growth corresponding to that of the control plants.**

In this test, for example, the following compounds according to the preparation examples show an excellent activity: (4), (16), (72), (73), (74), (75), (77), (78), (79) and (80).

Example D

Inhibition of growth of cotton

Solvent: 30 parts by weight of dimethylformamide

Emulsifier: 1 part by weight of polyoxyethylene sorbitan monolaurate

To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound is mixed with the stated amounts of solvent and emulsifier and the mixture is made up to the desired concentration with water.

Cotton plants are grown in a greenhouse until the 5th secondary leaf has unfolded completely. In this stage, the plants are sprayed with the **preparations of active compound until dripping wet. After 3 weeks, the additional growth of the plants is measured and the inhibition of growth in percent of the additional growth of the control is calculated. 100% inhibition of growth means that growth has stopped and 0% denotes a growth corresponding to that of the control plants.**

In this test, for example, the following compound according to the preparation examples shows an excellent activity: (4).

It is understood that the specification and examples are illustrative but not limitative of the present invention and that other embodiments within the spirit and scope of the invention will suggest themselves to those skilled in the art.

In the following claims, "plant growth" includes increasing or decreasing growth or even terminating it altogether as in **herbicidal activity**.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.